

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GISELA BONTORIM

ESTUDO DE ESTABILIDADE DE EMULSÃO COSMÉTICA UTILIZANDO
REOLOGIA E TÉCNICAS CONVENCIONAIS DE ANÁLISE

CURITIBA
2009

GISELA BONTORIM

ESTUDO DE ESTABILIDADE DE EMULSÃO COSMÉTICA UTILIZANDO
REOLOGIA E TÉCNICAS CONVENCIONAIS DE ANÁLISE

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química – Mestrado Profissional, Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof.^a Dr^a. Maria Rita Sierakowski

CURITIBA
2009

*À Deus, minha família, meu amor,
meus amigos de verdade e a
todos aqueles que acreditam e
incentivam a pesquisa...*

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, professora e amiga, Dra. Maria Rita Sierakowski, pela grande dedicação, por todas as oportunidades e pelo grande exemplo de pessoa e profissional.

Ao Boticário, mas especialmente ao Richard A. S. Schwarzer e ao Israel H. Feferman, pelo apoio e a oportunidade na realização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná, pela oportunidade.

Aos meus pais, Eliana e Rogério, pela vida, amor incondicional e por todos os valores que me ensinaram e cultivam em mim.

Às minhas irmãs, Flávia e Mirella, pelo amor, carinho e incentivo em todas as horas.

À minha avó Elvira por me ensinar a amar, cuidar e proteger tudo o que é importante pra mim.

Às minhas grandes amigas e irmãs de coração, Marilyn e Monalisa simplesmente pela amizade ao longo de 21 anos.

Às amigas Cláudia, Amanda e Sandra por estarem sempre dispostas a me ouvir e me ajudar no que for preciso.

À minha grande amiga Odivânia, pelo apoio incondicional e total confiança.

À minha mais recente amiga Flávia, pela grande afinidade, pelas risadas impagáveis e pela grande ajuda na correção deste trabalho.

Às minhas amigas da “facul” e do vôlei, queridas, sempre presentes em minha vida.

Aos meus amigos e companheiros de trabalho Tiago, Greicy e Klézia pelo incentivo, apoio e compreensão das minhas ausências.

Às amigas Carol, Fernanda, Ivanna, Marina, Marília, Andréa, Juliane, Danielle e Clarice pelas conversas de apoio e incentivo.

Aos amigos Pedro e Alexandre pela ajuda, troca de informações e desabafos.

À Bellinha e a Milla pelo companheirismo.

Ao Marcelino pela grande disponibilidade em ajudar sempre.

A todos os meus colegas do trabalho e laboratório que em todos os momentos foram compreensivos, mas acima de tudo companheiros.

A Deus, que sempre esteve ao meu lado, guiando e iluminando minha vida com tantas bênçãos.

Ao grande amor da minha vida, Joel, que foi quem de fato esteve ao meu lado e me segurou forte todas as vezes que ameacei cair.

*“O valor das coisas não está no tempo em que elas duram,
mas na intensidade com que acontecem.
Por isso existem momentos inesquecíveis,
coisas inexplicáveis e
pessoas incomparáveis”.
(Fernando Pessoa)*

RESUMO

Devido ao dinâmico mercado de cosméticos, o desenvolvimento de novos produtos deve ser rápido e seguro. Emulsões cosméticas são utilizadas em aplicações de cuidados com a pele, daí a importância de conhecer a estabilidade do produto, a fim de garantir suas características físico-químicas e sensoriais. O estudo de estabilidade de formulações como as emulsões, fornece indicações sobre o comportamento do produto, em determinado intervalo de tempo, frente a condições ambientais a que possa ser submetido. Os processos de desestabilização podem ser manifestados através de uma variedade de processos físico-químicos como sedimentação, floculação e coalescência entre outros e em diferentes períodos de tempo. A estabilidade de produtos é, normalmente, realizada pela aceleração das condições de armazenamento. Neste trabalho, uma emulsão O/A (com fator de proteção solar, ativos com atividade antienvelhecimento e agentes conservantes) foi avaliada através da reologia e de técnicas convencionais de análise como estabilidade à centrifugação, cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), medidas de pH e viscosidade aparente, com o intuito de determinar a melhor metodologia que permita a predição da estabilidade dessa emulsão no menor período de tempo. A emulsão foi avaliada, também, por testes padronizados subjetivos de aspecto, cor e odor. Todas as técnicas de análise utilizadas indicaram a desestabilização do produto, porém com diferentes tempos de resposta e riqueza de informações. As técnicas convencionais de análise indicaram processos de desestabilização da formulação a partir de 60 ou 90 dias de estudo com a avaliação de pH, viscosidade aparente medida em viscosímetro e avaliações organolépticas; enquanto que a cromatografia não apresentou sinais de desestabilização ao final do estudo. Porém, a reologia mostrou diferença significativa ($p < 0,05$) a partir de 7 dias para o parâmetro de $\tan \delta$, 21 dias para os parâmetros de tixotropia e limite de escoamento, 28 dias para índice de consistência e índice de comportamento de fluxo, e 14 dias para limite de escoamento calculado pelo modelo reológico de Herschel Bulkley. Assim as análises de reologia parecem ser as mais promissoras e indicadas para a rotina industrial, uma vez que fornecem respostas objetivas e indicam processos de desestabilização com maior antecedência quando comparada às demais técnicas empregadas neste estudo.

Palavras-chave: Emulsão cosmética. Reologia. Estabilidade. Viscosidade. Comportamento de fluxo.

ABSTRACT

Due to dynamic cosmetics market, new products should be developed in a fast and secure environment. Cosmetic emulsions used for skin care applications reveal the importance of knowing of the products stability in order to guarantee its physicochemical and sensorial characteristics. The study of the stability of formulations such as emulsions indicates the product behavior in different time intervals and environmental conditions which the product can be submitted. The destabilization can be manifested through a variety of physicochemical processes as sedimentation, flocculation and coalescence among others and different periods of time. The products stability usually is accomplished by the acceleration of the storage conditions. In this study, an emulsion O/W (with SPF, anti aging actives and preservatives) was evaluated through the rheology and conventional analysis techniques such as high performance liquid chromatography (HPLC), pH measurements and apparent viscosity. The emulsion was also evaluated by standardized subjective tests of aspect, color and odor. All the techniques used in this study indicated destabilization of the evaluated product, however presenting different answer times and very rich content of information. The conventional analysis techniques indicated destabilization processes of the formulation starting from 60 or 90 days of study utilizing pH evaluation, apparent viscosity measure in viscometer and organoleptics evaluations, while the chromatography didn't indicate signs of destabilization at the end of the study. However, the rheology showed significant difference ($p < 005$) starting from 7 days to the $\tan \delta$ parameter, 21 days to the yield value and tixotropy, 28 days to the consistency index and flow behavior index and 14 days to yield value calculated by Herschel Bulkley rheological model. So, the rheology analysis seems to be the most promising and suitable for the industrial routine, once it supplies measures lenses and indicates destabilization processes with larger antecedence, when compared to the other techniques employed in this study.

Key words: Cosmetic emulsion. Rheology. Stability. Viscosity. Flow behavior.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 -	EVOLUÇÃO DO FATURAMENTO DA INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS.....	20
QUADRO 1 -	RANKING DO MERCADO MUNDIAL DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS	22
QUADRO 2 -	OPORTUNIDADES DE TRABALHO PARA O MERCADO DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS	23
FIGURA 2 -	PROCESSOS DE DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES ONDE AS ALTERAÇÕES PODEM SE VISUALIZADAS EM (a) CREAMING; (b) SEDIMENTAÇÃO; (c) FLOCULAÇÃO; (d) INVERSÃO DE FASES; (e) COALESCÊNCIA; (f) AMADURECIMENTO DE OSTWALD.....	25
FIGURA 3 -	ESTRUTURA QUÍMICA DO ASCORBIL FOSFATO DE SÓDIO.....	29
FIGURA 4 -	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM FLUXO ENTRE DUAS PLACAS PARALELAS. F - FORÇA APLICADA. A - ÁREA EM QUE É APLICADA A FORÇA. H - ALTURA. N - DESLOCAMENTO DO FLUXO.....	32
FIGURA 5 -	COMPORTAMENTO DE FLUXO DE UM FLUIDO.....	33
FIGURA 6 -	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE LÍQUIDO EM REPOUSO (EM CIMA) E APÓS A APLICAÇÃO DE UMA TAXA DE CISALHAMENTO (ABAIXO).....	35
FIGURA 7 -	CURVAS DE FLUXO PARA FLUIDOS DEPENDENTES DO TEMPO.....	37
FIGURA 8 -	RESPOSTA TÍPICA DE UMA VARREDURA DE TENSÃO MOSTRANDO A REGIÃO VISCOELÁSTICA LINEAR DEFINIDA PELO VALOR CRÍTICO DO PARÂMETRO DE VARREDURA.....	39
FIGURA 9 -	EQUIPAMENTO SEMI-INDUSTRIAL UTILIZADO NA FABRICAÇÃO DA EMULSÃO COSMÉTICA.....	41
FIGURA 10 -	FLUXOGRAMA EXPERIMENTAL.....	47
FIGURA 11 -	AMOSTRAS DA EMULSÃO COSMÉTICA FOTOGRAFADAS EM 90 DIAS DO 1º LOTE DE ESTUDO DE ESTABILIDADE (4°C E 23°C - ESCURO)	51

FIGURA 12 - AMOSTRAS DA EMULSÃO COSMÉTICA FOTOGRAFADAS EM 90 DIAS DO 1º LOTE DE ESTUDO DE ESTABILIDADE (45°C E 23°C - LUZ SOLAR)	51
FIGURA 13 - EVOLUÇÃO DO PH MEDIDO DURANTE 90 DIAS DE ESTUDO DE ESTABILIDADE DE EMULSÃO COSMÉTICA EM 4 DIFERENTES CONDIÇÕES DE EXPOSIÇÃO (MÉDIA DOS VALORES DE 2 LOTES)	53
FIGURA 14 - EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE APARENTE DURANTE 90 DIAS DE ESTUDO DE ESTABILIDADE DE EMULSÃO COSMÉTICA EM 4 DIFERENTES CONDIÇÕES DE EXPOSIÇÃO (MÉDIA DOS VALORES DE 2 LOTES)	54
FIGURA 15 - EVOLUÇÃO DO TEOR DE ASCORBIL FOSFATO DE SÓDIO, DETERMINADO POR CLAE, DURANTE 90 DIAS DE ESTUDO DE ESTABILIDADE DE EMULSÃO COSMÉTICA EM 4 DIFERENTES CONDIÇÕES DE EXPOSIÇÃO (MÉDIA DOS VALORES DE 2 LOTES)	56
FIGURA 16 - CROMATOGRAMA TÍPICO DO PADRÃO DE ASCORBIL FOSFATO DE SÓDIO, DETERMINADO POR CLAE UTILIZANDO COLUNA C18 (250MM X 4,6 MM) 5 MM DE PARTÍCULA, COM ELUIÇÃO ISOCRÁTICA A 25°C. A TAXA DE FLUXO UTILIZADA FOI DE 1,5 ML/MIN.....	56
FIGURA 17 - CURVA DE ESCOAMENTO - REOGRAMA TÍPICO DA EMULSÃO COSMÉTICA ESTUDADA	57
FIGURA 18 - PERFIL DE VISCOSIDADE APARENTE - REOGRAMA TÍPICO DA EMULSÃO COSMÉTICA ESTUDADA	58
FIGURA 19 - EVOLUÇÃO DOS VALORES DE LIMITE DE ESCOAMENTO, DETERMINADOS PELO MODELO DE HERSCHEL BULKLEY, DURANTE 90 DIAS DE ESTUDO DE ESTABILIDADE DE EMULSÃO COSMÉTICA EM 4 DIFERENTES CONDIÇÕES DE EXPOSIÇÃO (MÉDIA DOS VALORES DE 2 LOTES)	59
FIGURA 20 - EVOLUÇÃO DOS VALORES DE ÍNDICE DE CONSISTÊNCIA, DETERMINADOS PELO MODELO DE HERSCHEL BULKLEY, DURANTE 90 DIAS DE ESTUDO DE ESTABILIDADE DE EMULSÃO COSMÉTICA EM 4 DIFERENTES CONDIÇÕES DE EXPOSIÇÃO (MÉDIA DOS VALORES DE 2 LOTES)	60
FIGURA 21 - EVOLUÇÃO DOS VALORES DE ÍNDICE DE COMPORTAMENTO DE FLUXO, DETERMINADOS PELO MODELO DE HERSCHEL BULKLEY, DURANTE 90 DIAS DE ESTUDO DE ESTABILIDADE DE EMULSÃO COSMÉTICA	

	EM 4 DIFERENTES CONDIÇÕES DE EXPOSIÇÃO (MÉDIA DOS VALORES DE 2 LOTES)	61
FIGURA 22 -	EVOLUÇÃO DOS VALORES DE TIXOTROPIA DURANTE 90 DIAS DE ESTUDO DE ESTABILIDADE DE EMULSÃO COSMÉTICA EM 4 DIFERENTES CONDIÇÕES DE EXPOSIÇÃO (MÉDIA DOS VALORES DE 2 LOTES)	64
FIGURA 23 -	EVOLUÇÃO DOS VALORES DE LIMITE DE ESCOAMENTO DURANTE 90 DIAS DE ESTUDO DE ESTABILIDADE DE EMULSÃO COSMÉTICA EM 4 DIFERENTES CONDIÇÕES DE EXPOSIÇÃO (MÉDIA DOS VALORES DE 2 LOTES)	64
FIGURA 24 -	VARREDURA DE TENSÃO DA EMULSÃO COSMÉTICA, OBTIDA EM MODO OSCILATÓRIO EM REÔMETRO HAAKE RS-1, SENSOR CONE-PLACA C60/1°	66
FIGURA 25 -	VARREDURA DE FREQUÊNCIA DA EMULSÃO COSMÉTICA, OBTIDA EM MODO OSCILATÓRIO EM REÔMETRO HAAKE RS-1, SENSOR CONE-PLACA C60/1° ..	66
FIGURA 26 -	EVOLUÇÃO DOS VALORES DE TAN δ DURANTE 90 DIAS DE ESTUDO DE ESTABILIDADE DE EMULSÃO COSMÉTICA EM 4 DIFERENTES CONDIÇÕES DE EXPOSIÇÃO (MÉDIA DOS VALORES DE 2 LOTES)	67

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	DISTRIBUIÇÃO DAS EMPRESAS DE PRODUTOS DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS POR REGIÃO	21
TABELA 2 -	TAXAS DE CISALHAMENTO TÍPICAS PARA DIVERSOS TIPOS DE MATERIAIS E SEU PROCESSAMENTO	34
TABELA 3 -	CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS ORGANOLÉPTICOS DA EMULSÃO COSMÉTICA	44
TABELA 4 -	AVALIAÇÃO ORGANOLÉPTICA DE ASPECTO, COR E ODOR - ESTUDO DE ESTABILIDADE DE 2 LOTES DE EMULSÃO COSMÉTICA SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE TEMPERATURA E DE LUZ	49

LISTA DE SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
A/O	Água em óleo
O/A	Oleo em água
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
COLIPA	European Cosmetic, Toiletry and Perfumery Association
ERO's	Espécies reativas de oxigênio
ICH	International Conference on Harmonization
IFSCC	International Federation of Societies of Cosmetic Chemists
FDA	Food and Drugs Administration
PIB	Produto interno bruto
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
DP	Desvio padrão

LISTA DE SÍMBOLOS

G'	Módulo de armazenamento ou módulo elástico
G''	Módulo de perda ou módulo viscoso
G^*	Módulo complexo
ω	Velocidade angular
τ	Tensão de cisalhamento
η	Viscosidade aparente
γ	Taxa de cisalhamento
$\tan \delta$	Relação G''/G'
τ_0	Limite de escoamento
k	Índice de consistência
n	Índice de comportamento de fluxo
r	Índice de correlação

LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1 – LEI DE NEWTON	32
EQUAÇÃO 2 – TAN DELTA	37
EQUAÇÃO 3 – EQUAÇÃO DE HERSCHEL BULKLEY	39

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVO GERAL.....	18
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1 EMULSÕES COSMÉTICAS.....	19
3.2 IMPORTÂNCIA ECONÔMICA	20
3.3 ESTUDO DE ESTABILIDADE.....	23
3.4 ALTERAÇÕES EM EMULSÕES.....	25
3.5 TÉCNICAS CONVENCIONAIS DE ANÁLISE UTILIZADAS EM ESTUDOS DE ESTABILIDADE.....	27
3.5.1 Avaliação organoléptica	27
3.5.2 Estabilidade à centrifugação, potencial hidrogeniônico e viscosidade Aparente	27
3.5.3 Análise de ascorbil fosfato de sódio por CLAE.....	28
3.6 A REOLOGIA NO ESTUDO DE ESTABILIDADE DE EMULSÃO COSMÉTICA.....	30
3.6.1 Fluidos pseudoplásticos	34
3.6.2 Fluidos dilatantes	35
3.6.3 Tixotropia e reopexia - fluidos dependentes do tempo.....	35
3.6.4 Fluidos plásticos de Bingham.....	36
3.6.5 Fluidos viscoelásticos.....	37
3.6.6 Modelos reológicos	39
4. MATERIAL E MÉTODOS	41
4.1. LOCAL DE EXECUÇÃO E EMULSÃO COSMÉTICA.....	41
4.2. ESTUDO DE ESTABILIDADE	42
4.3. AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS ORGANOLÉPTICOS.....	43
4.4. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS CONVENCIONAIS	44
4.4.1 Estabilidade à centrifugação	44
4.4.2 Medidas de potencial hidrogeniônico e viscosidade aparente.....	45
4.4.3 Análise de teor de ascorbil fosfato de sódio por CLAE	45
4.5 REOLOGIA.....	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1. PARÂMETROS ORGANOLÉPTICOS.....	48
5.2. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS CONVENCIONAIS	51
5.2.1 Estabilidade à centrifugação	51
5.2.2 Potencial hidrogeniônico e viscosidade aparente.....	52
5.2.3 Análise de teor de ascorbil fosfato de sódio por CLAE	55
5.3 REOLOGIA.....	57
5.3.1 Tixotropia e limite de escoamento.....	62
5.3.2 Viscoelasticidade.....	65
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	69
REFERÊNCIAS.....	70

1 INTRODUÇÃO

O mercado cosmético exige freqüentes lançamentos, a fim de acompanhar tendências, necessidades dos consumidores e garantir a competitividade da empresa, o que implica em agilidade no desenvolvimento de novos produtos.

A indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos apresentou crescimento médio deflacionado composto de 10,6% nos últimos 13 anos no Brasil e um crescimento acumulado de 357,6% nas exportações entre 1999 e 2008. Em 2008, o Brasil ocupou o 3º lugar no ranking mundial deste mercado com tendência de alcançar a segunda posição ainda em 2009. Para atender o vigoroso crescimento da indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos, é necessário assertividade e velocidade no desenvolvimento de produtos bem como em todas as etapas que sustentam a segurança e eficácia dos mesmos. Desta forma, a realização de um estudo de estabilidade dos produtos que gere dados confiáveis e no menor espaço de tempo, é fundamental tanto para garantir a segurança e eficácia do produto como para atender aos prazos de lançamento, adequando-se à velocidade de desenvolvimento exigida pelo mercado.

Neste trabalho, diferentes técnicas analíticas foram aplicadas em um estudo de estabilidade acelerada de uma emulsão cosmética O/A; as quais foram, posteriormente, avaliadas com relação ao tempo de resposta e riqueza de informações, na procura de gerar com segurança, dados de estabilidade de produtos com maior rapidez que os estudos atualmente realizados, facilitando o processo de desenvolvimento e aumentando a capacidade inovadora e competitiva da empresa.

2 OBJETIVO GERAL

A presente pesquisa teve como objetivo avaliar a estabilidade de emulsão cosmética O/A, contendo ascorbil fosfato de sódio, através da utilização de técnicas organolépticas, físico-químicas convencionais e reologia na busca de determinar a melhor metodologia que permita a predição da estabilidade desta emulsão no menor período de tempo.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Definir as condições do estudo de estabilidade – condições de armazenamento das amostras, período de tempo do teste e periodicidade das avaliações;
- Analisar as amostras durante o período do estudo de estabilidade conforme periodicidade definida, através das seguintes técnicas:
 - Parâmetros organolépticos de aspecto, cor e odor;
 - Parâmetros de pH e viscosidade aparente em viscosímetro;
 - Teor de ascorbil fosfato de sódio por CLAE;
 - Reologia envolvendo medidas de:
 - Limite de escoamento;
 - Índice de comportamento de fluxo;
 - Índice de consistência;
 - Tixotropia;
 - $\tan \delta$
- Realizar a análise estatística dos resultados e definir a técnica que permita a predição da estabilidade no menor período de tempo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 EMULSÕES COSMÉTICAS

A palavra emulsão deriva do latim *emulgeo*, que significa mungir, aplicando-se de modo geral, a todas as preparações de aspecto leitoso com as características de um sistema disperso de duas fases líquidas. O emprego da forma emulsão como veículo para preparações de uso tópico deriva do primeiro “cold cream” criado por Galeno, sendo historicamente a forma mais antiga de aplicação cosmética (MORAIS, 2006).

Uma emulsão, na sua forma mais simples, é um sistema de duas fases contendo dois líquidos imiscíveis, um dos quais está disperso no outro na forma de gotículas microscópicas ou submicroscópicas (LABA, 1993). As duas fases imiscíveis geralmente são óleo e água. Ao se tratar de emulsões, é necessário distinguir claramente cada uma das duas fases presentes. A fase que está presente na forma de gotas, finamente divididas, denomina-se de fase dispersa ou interna e a que forma a matriz em que se suspendem essas gotas, de fase contínua ou externa. A distinção entre os tipos diferentes de emulsão consiste em notar qual componente é contínuo e qual a fase dispersa (BECHER, 1972). A nomenclatura tradicional para essas e outras emulsões, inicia-se sempre com a fase dispersa e, portanto, elas podem ser do tipo água/óleo (A/O), óleo/água (O/A), microemulsões ou ainda emulsões múltiplas (LABA, 1993). As emulsões cosméticas mais comuns consistem de cremes e loções para cuidado da pele.

Emulsões são sistemas estabilizados cineticamente pela adição de agentes tensoativos, que são capazes de diminuir a tensão interfacial do sistema e de formar um filme interfacial com propriedades estéricas e eletrostáticas em torno dos glóbulos da fase interna (BOOCK, 2007). A mudança na energia livre durante a formação da emulsão é usualmente positiva e, por essa razão, as emulsões são termodinamicamente instáveis (DICKINSON, 2003). Para que possam ser aplicadas às mais diversas áreas como cosmética, farmacêutica e química em geral, as emulsões devem apresentar um período definido e pré-determinado de estabilidade físico-química sendo esse dependente das aplicações pretendidas (BOOCK, 2007).

3.2 IMPORTÂNCIA ECONÔMICA

A Indústria Brasileira de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos apresentou um crescimento médio deflacionado composto de 10,6% nos últimos 13 anos, tendo passado de um faturamento "ExFactory", líquido de imposto sobre vendas, de R\$ 4,9 bilhões em 1996 para R\$ 21,7 bilhões em 2008 (Figura 1) (ABIHPEC, 2009).

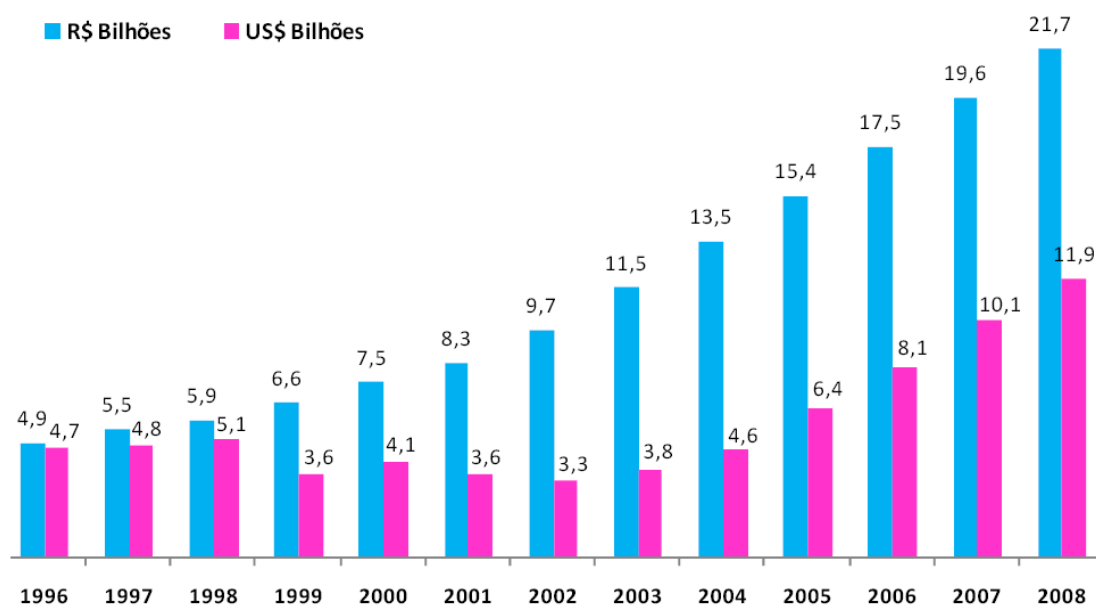


FIGURA 1 – EVOLUÇÃO DO FATURAMENTO DA INDÚSTRIA BRASILEIRA DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS

FONTE: DISPONÍVEL EM: [HTTP://WWW.ABIHPEC.ORG.BR](http://www.abihpec.org.br). ACESSADO EM: MARÇO DE 2009

Alguns fatores têm contribuído para o crescimento do setor, dentre os quais se destaca a participação crescente da mulher brasileira no mercado de trabalho, a utilização de tecnologia de ponta e o conseqüente aumento da produtividade, favorecendo os preços praticados pelo setor, os lançamentos constantes de novos produtos atendendo cada vez mais às necessidades do mercado e o aumento da expectativa de vida, o que traz a necessidade de conservação da juventude.

Nos últimos anos, em geral, o País apresentou índices baixos de crescimento econômico. No entanto, os índices da Indústria de Produtos de Higiene Pessoal,

Perfumaria e Cosméticos, demonstram que o setor apresentou, ao longo dos últimos anos, crescimento bem mais vigoroso que o restante da indústria (10,6% de crescimento médio no setor contra 3,0% do PIB Total e 2,9% da Indústria Geral) (ABIHPEC, 2009).

Dados do setor mostraram um crescimento acumulado de 357,6% nas exportações entre 1999 e 2008, enquanto que as importações cresceram 65,6% no mesmo período. A América do Sul tem sido o principal mercado brasileiro para os produtos do Setor (ABDI, 2009; ABIHPEC, 2009).

De acordo com os números da ANVISA, existiam 1.694 empresas registradas como fabricantes de cosméticos ao final de 2008, número que representou um aumento de cerca de 6,1% em relação às empresas registradas ao final de 2007 (1596 empresas)(Tabela 1).

TABELA 1 – DISTRIBUIÇÃO DAS EMPRESAS DE PRODUTOS DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS POR REGIÃO

	2006	%	2007	%	2008	%
Norte	20	1,3	21	1,3	23	1,4
Centro-Oeste	88	5,9	98	6,1	111	6,6
Nordeste	117	7,8	132	8,3	145	8,6
Sudeste	970	64,9	1027	64,3	1079	63,7
Sul	299	20,0	318	19,9	336	19,8
Total	1494	100,0	1596	100,0	1694	100,0

FONTE: DISPONÍVEL EM: [HTTP://WWW.ABDI.ORG.BR](http://www.abdi.org.br)_ ACESSADO EM: OUTUBRO DE 2009

As pequenas barreiras à entrada no segmento fazem com que em momentos de demanda aquecida o número de empresas aumente de maneira relativamente rápida. De acordo com a Tabela 1, esse aumento foi um pouco maior nas regiões Nordeste e Centro-Oeste, o que elevou na margem a participação dessas regiões no total de empresas do setor. A participação das empresas da região Nordeste no total das empresas do setor chegou a 8,6% em 2008 ao passo que a participação da região Centro-Oeste atingiu 6,6% no mesmo ano. Apesar disso, é possível perceber que a região Sudeste continua concentrando a maior parte da produção, com cerca de 64% do número de empresas, seguida pela região Sul, com cerca de 20%. O

Paraná é o terceiro estado brasileiro em número de empresas de cosméticos, as quais são, na sua maioria, microempresas e empresas de pequeno porte instaladas em média há 13 anos. Curitiba e Região Metropolitana concentram o maior número de empresas (ABDI, 2009).

Em relação ao mercado mundial de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos, conforme dados do Euromonitor de 2008, o Brasil ocupa a terceira posição (Quadro 1). É o primeiro mercado em desodorante; segundo mercado em produtos infantis, produtos masculinos, higiene oral, produtos para cabelos, proteção solar, perfumaria e banho; quarto em cosmético cores (maquiagem); sexto em pele e oitavo em depilatórios (EUROMONITOR, 2009).

QUADRO 1 – RANKING DO MERCADO MUNDIAL DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS

Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos		2008 US\$ Bilhões (preço ao consumidor)	Percentual (%)	
			Crescimento	Participação
Mundo		333,50	9,13	
1	Estados Unidos	52,14	-0,05	15,6
2	Japão	33,75	11,92	10,1
3	Brasil	28,77	27,46	8,6
4	China	17,73	22,10	5,3
5	Alemanha	16,86	8,04	5,1
6	França	16,23	6,80	4,9
7	Reino Unido	15,72	-3,54	4,7
8	Rússia	12,38	14,51	3,7
9	Itália	12,25	7,97	3,7
10	Espanha	10,64	10,69	3,2
Top Ten		216,47	9,17	64,9

FONTE: DISPONÍVEL EM: [HTTP://WWW.EUROMONITOR.COM](http://www.euromonitor.com). ACESSADO EM: OUTUBRO DE 2009

Sob o aspecto de emprego, o setor também apresentou resultados importantes quando comparado com o crescimento do emprego no país. As oportunidades de trabalho criadas pelo setor, comparadas com o ano de 1994 são apresentadas no Quadro 2.

QUADRO 2 – OPORTUNIDADES DE TRABALHO PARA MERCADO DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS

OPORTUNIDADES DE TRABALHO ('000)				
	1994	2008	% CRESC. 14 ANOS	% CRESC. MÉDIO 2008/1994
INDÚSTRIA	30,1	62,6	108,0	5,4
FRANQUIA	11,0	30,3	175,6	7,5
CONSULTORA VENDA DIRETA	510,0	2000,0	292,2	10,3
SALÕES DE BELEZA	579,0	1329,4	129,6	6,1
TOTAL	1.130,1	3396,1	200,5	8,2

FONTE: DISPONÍVEL EM: [HTTP://WWW.ABIHPEC.ORG.BR](http://www.abihpec.org.br). ACESSADO EM: MARÇO DE 2009

3.3 ESTUDO DE ESTABILIDADE

Devido à importância econômica e necessidade de agilidade no desenvolvimento de novos produtos, o estudo de estabilidade tornou-se uma ferramenta fundamental para garantir a segurança e eficácia dos mesmos dentro do prazo necessário para o lançamento comercial. O estudo de estabilidade de formulações cosméticas como as emulsões, fornece indicações sobre o comportamento do produto, em determinado intervalo de tempo, frente a condições ambientais a que possa ser submetido, desde a fabricação até o término da validade. Dessa forma, o estudo de estabilidade auxilia na orientação do desenvolvimento de formulações e compatibilidade com material de embalagem, na estimativa do prazo de validade e contribui para aumentar a confiabilidade e segurança dos produtos, assegurando que as características físicas e químicas responsáveis pela sua eficácia serão mantidas durante o prazo de validade. O perfil de estabilidade de um produto é um dos parâmetros utilizados para avaliar seu desempenho, segurança e eficácia, além de sua aceitação pelo consumidor (BRASIL, 2004).

Segundo a Monografia da *International Federation of Societies of Cosmetic Chemists*– IFSCC o teste de estabilidade é considerado um procedimento preditivo, baseado em dados obtidos de produtos armazenados em condições que visam acelerar alterações passíveis de ocorrer nas condições de mercado (IFSCC, 1997).

Como em todo procedimento preditivo, os resultados não são absolutos, mas têm probabilidade de sucesso.

A estabilidade de um produto é relativa, pois varia com o tempo e em função de fatores que aceleram ou retardam alterações nos parâmetros do produto. Os fatores relacionados à estabilidade de produtos cosméticos podem ser tanto extrínsecos ao produto como tempo, temperatura, luz, oxigênio, umidade, material de acondicionamento, microorganismos e vibração quanto intrínsecos, como incompatibilidades físicas, químicas, reações entre os componentes da formulação e com o material de embalagem (BRASIL, 2004).

O estudo de estabilidade deve expor o produto a condições que acelerem mudanças passíveis de ocorrer durante o prazo de validade. Contudo, essas condições não devem ser tão extremas que, ao invés de acelerarem o envelhecimento, provoquem alterações que não ocorreriam no mercado (BRASIL, 2000). Os parâmetros do produto a serem avaliados durante o estudo de estabilidade devem ser capazes de garantir a qualidade do produto e, são divididos em parâmetros organolépticos, como aspecto, cor e odor, e parâmetros físico-químicos como pH, viscosidade, densidade e monitoramento de ingredientes da formulação (BRASIL, 2004).

Os principais tipos de estudos de estabilidade são a estabilidade preliminar, estabilidade acelerada e teste de prateleira. O primeiro é realizado na fase de desenvolvimento, normalmente com formulações de bancada e, tem como objetivo auxiliar e orientar a escolha entre formulações. Normalmente, empregam-se condições de temperatura extrema e em tempo reduzido. O estudo de estabilidade acelerada também é realizado durante o desenvolvimento, mas pode ser feito em lotes de bancada e até lotes piloto de fábrica e fornece dados para prever a estabilidade do produto e o tempo de vida útil, sendo que se empregam condições menos extremas e em tempo maior que no teste anterior. O teste de prateleira tem como objetivo validar os limites de estabilidade do produto e comprovar o prazo de validade estimado no estudo de estabilidade acelerada. É utilizado para avaliar o comportamento do produto em condições normais de armazenamento (BRASIL, 2004).

3.4 ALTERAÇÕES EM EMULSÕES

As principais alterações que podem ser distinguidas em um processo de instabilidade de emulsões são: (a/b) “creaming e/ou sedimentação; (c) floculação; (d) inversão de fases; (e) coalescência e (f) amadurecimento de Ostwald (Figura 2) (TADROS, 2004; FISCHER, 2007; MASMOUDI, 2005).

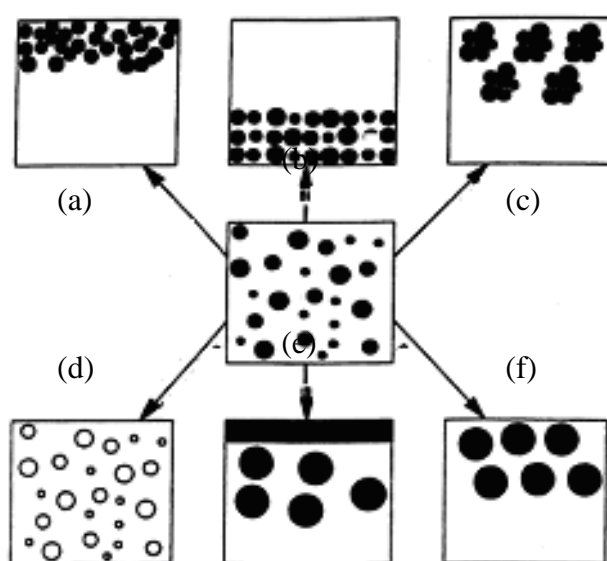


FIGURA 2 – PROCESSOS DE DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES ONDE AS ALTERAÇÕES PODEM SER VISUALIZADAS EM (a) CREAMING; (b) SEDIMENTAÇÃO; (c) FLOCULAÇÃO; (d) INVERSÃO DE FASES; (e) COALESCÊNCIA; (f) AMADURECIMENTO DE OSTWALD
 FONTE: TADROS (2004)

Conforme a Figura 2, a sedimentação e/ou “creaming” são processos ocasionados devido à ação da gravidade. A sedimentação (b) pode ocorrer quando a densidade da fase dispersa é mais elevada que a da fase dispersante. Na maioria dos casos, “creaming” (a) ocorre em vez de sedimentação, já que a maioria dos óleos tem densidade mais baixa que da fase contínua aquosa. O procedimento mais comum para reduzir o “creaming” e a sedimentação é o uso de agentes espessantes na fase contínua. Esses agentes, normalmente são polímeros de alta massa

molecular que possuem comportamento pseudoplástico e, em baixas taxas de cisalhamento, promovem alta viscosidade ao produto (>1000 Pa.s). O teste de centrifugação pode ser aplicado para acelerar a taxa de “creaming” e/ou sedimentação como teste preliminar ao estudo de estabilidade (TADROS, 2004).

O processo de floculação, representado pela letra c da Figura 2, pode ocorrer em emulsões quando a energia de atração de van der Waals excede a energia de repulsão entre as micelas, fazendo com que essas se aproximem. A floculação pode ser reduzida ou eliminada pela criação de uma barreira de energia entre as gotículas, prevenindo sua aproximação. Essa barreira pode ser alcançada através da utilização de dois métodos:

- (i) uso de surfactantes iônicos que geram a presença da dupla camada elétrica resultando em repulsão eletrostática
- (ii) repulsão estérica resultante da presença de surfactantes não iônicos ou polímeros adsorvidos (TADROS, 2004).

O amadurecimento de Ostwald, letra f da Figura 2, ocorre devido à diferença de solubilidade entre pequenas e grandes partículas, ou seja, as gotículas menores, devido a sua maior solubilidade, tendem a se dissolver durante o armazenamento e tornam-se depositadas sobre as maiores. A incorporação de pequena quantidade de óleo muito insolúvel, como o esqualano, reduz a difusão molecular do componente majoritário de óleo (TADROS, 2004).

O processo de coalescência, letra e da Figura 2, resulta da redução da espessura e ruptura do filme líquido entre as gotículas, ocasionando junção dessas gotículas e, finalmente, separação da fase oleosa. A coalescência das gotículas pode ser reduzida da seguinte forma:

- (i) utilização de um filme de surfactantes misto como um surfactante aniônico e um álcool de cadeia longa. Filmes mistos intensificam a viscosidade superficial e dificultam a difusão dos surfactantes a partir da interface;
- (ii) formação de fases de cristal líquido lamelar na interface O/A;
- (iii) uso de surfactantes macromoleculares.

A inversão de fases, representada pela letra d da Figura 2, é resultante da troca de posição entre a fase dispersa e o meio, ou seja, o meio dispersante forma as gotículas, e as gotículas dispersas formam a fase contínua (por exemplo, uma emulsão O/A revertendo para emulsão A/O). A instabilidade física desses processos é bastante complexa e pode ocorrer simultaneamente ao invés de ocorrer

consecutivamente. Dois processos de inversão de fases podem ser distinguidos: indução pelo aumento do volume da fração da fase dispersa, e transição produzida por alteração de temperatura e/ou adição de eletrólitos.

A compreensão dos processos de instabilidade em uma emulsão em nível molecular está longe de ser alcançado, para o qual é necessário desenvolver métodos de avaliação de cada processo e tentar prever a estabilidade física das emulsões em longo prazo. Com esse intuito técnicas analíticas têm sido empregadas, como descritas a seguir (TADROS, 2004).

3.5 TÉCNICAS CONVENCIONAIS DE ANÁLISE UTILIZADAS EM ESTUDOS DE ESTABILIDADE

3.5.1 Avaliação organoléptica

As técnicas de avaliação organoléptica fornecem parâmetros que permitem avaliar, de imediato, o estado em que se encontra a amostra em estudo por meio de análises comparativas, com o objetivo de verificar alterações como: separação de fases, precipitação e turvação, permitindo o reconhecimento primário do produto. Deve-se utilizar uma amostra de referência, recentemente elaborada, ou uma amostra do produto, armazenada à temperatura adequada, para evitar modificações nas propriedades organolépticas. As características organolépticas determinam os parâmetros de aceitação do produto pelo consumidor (BRASIL, 2004).

3.5.2 Estabilidade à centrifugação, potencial hidrogeniônico e viscosidade aparente

A avaliação do aspecto da amostra após essa ter sido submetida ao teste de centrifugação e o acompanhamento ao longo do tempo das medidas de pH e viscosidade aparente permitem a observação e a constatação de possíveis alterações na estrutura da formulação. Processos de desestabilização causados

pela ação da gravidade são acelerados quando a amostra é submetida à centrifugação permitindo uma avaliação preliminar ao estudo de estabilidade do aspecto da amostra frente a esse tipo de procedimento. Quanto às medidas de pH e viscosidade aparente, é possível perceber alterações de estrutura como oxidações e incompatibilidade que nem sempre são perceptíveis visualmente. Elas podem indicar problemas de estabilidade entre os ingredientes ou decorrentes do processo de fabricação. As avaliações físico-químicas permitem ao formulador detectar futuros problemas que podem afetar a estabilidade e a qualidade de seu produto (BRASIL, 2004).

3.5.3 Análise de ascorbil fosfato de sódio por CLAE

A estabilidade química do produto pode ser avaliada através do monitoramento do ingrediente ativo da formulação, que pode ser feito através da quantificação da substância por técnica analítica adequada. Atualmente, a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), tem sido amplamente utilizada no meio industrial para estudos de estabilidade e no controle de qualidade (GUARANTINI *et al*, 2006; BRASIL, 2003; SPICLIN, 2003; FRAUEN, 2002).

O monitoramento do ingrediente ativo, quando utilizado para avaliação da estabilidade, visa monitorar um componente com potencial para degradação, ou seja, que seja capaz de representar e indicar a ocorrência de processos químicos de desestabilização do produto. No presente trabalho, essa técnica foi aplicada para acompanhar o ascorbil fosfato de sódio, que é um derivado hidrofílico do ácido ascórbico. Esse ativo é utilizado em preparações farmacêuticas e de cosméticos, pois tem muitos efeitos favoráveis, tanto para a formulação como para a pele. Na formulação, protege contra a oxidação e na pele, a mais importante atividade biológica é a manutenção do potencial de oxidação-redução do organismo. Além da sua atividade antioxidante, atua sobre a inativação de radicais livres, como co-fator enzimático e na inibição da formação de nitrosaminas. Participa ainda da síntese de colágeno, carnitina, tirosina e reações dependentes do citocromo P450 e, também atua como despigmentante da pele. Apesar de a pele possuir uma vasta gama de mecanismos de defesa antioxidante interligados para se proteger dos danos

causados por espécies reativas de oxigênio (ERO's), a capacidade desses sistemas é limitada. Intensificar o sistema de defesa cutâneo com antioxidantes exógenos ajuda a impedir os danos causados na pele mediados pela ação de ERO's. A estrutura química do ascorbil fosfato de sódio é mostrada na Figura 3 (SPICLIN, 2003; MAIA *et al*, 2007).

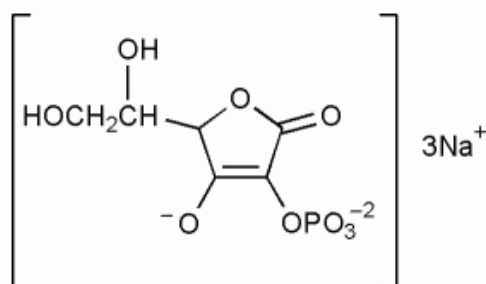


FIGURA 3 – ESTRUTURA QUÍMICA DO ASCORBIL FOSFATO DE SÓDIO
 FONTE: <http://www.ctfaonline.com>

Esse ativo, uma vitamina, dentre outros presentes na formulação, foi escolhido para a realização do monitoramento descrito acima, devido à exigência definida pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolução RDC nº 79, de 28 de agosto de 2000 (BRASIL, 2000).

O monitoramento do ingrediente ativo da formulação é muito importante para conhecer a estabilidade química do produto, no entanto, não é suficiente para garantir a manutenção de todas as suas características, principalmente, quando esses produtos possuem forte apelo visual e sensorial (GUARANTINI, 2006). Dessa forma, é importante o acompanhamento de parâmetros organolépticos como aspecto, cor e odor e físico-químicos como pH e viscosidade que garantam a estabilidade da formulação. Dessa forma, no item a seguir será introduzida a viscosidade que pode ser estudada dentro dos parâmetros reológicos.

3.6 A REOLOGIA NO ESTUDO DE ESTABILIDADE DE EMULSÃO COSMÉTICA

O primeiro uso da palavra reologia foi feito por Eugene C. Bingham em 1928 que a descreveu através de trabalhos de Heráclitus, grego pré-socrático 500 a.C. que dizia: *tudo flui* (REINER, 1964). A resistência à fluidez das emulsões é provavelmente uma das mais importantes propriedades, tanto do ponto de vista prático como teórico. Considerações práticas aparecem do fato que uma emulsão comercial só pode ser comercializada a uma viscosidade específica (BECHER, 1972). Há numerosas áreas onde os dados reológicos são necessários na indústria (STEFFE, 1996), como, por exemplo, para:

- a) Processos de cálculos de engenharia envolvendo equipamentos como: tubulações, bombas, extrusoras, trocadores de calor e homogeneizadores;
- b) Determinar o funcionamento dos ingredientes em desenvolvimento de produtos;
- c) Avaliar a qualidade do produto;
- d) Avaliar a textura dos produtos em correlação com dados sensoriais;
- e) Analisar equações reológicas de estado ou equações representativas;

A reologia é o estudo de como os materiais se deformam e fluem sob a influência de forças externas (SCHRAMM, 2006; LABA, 1993). Os materiais, segundo SCHRAMM (2006), podem ser:

- Sólidos ideais: os quais se deformam elasticamente, e a energia requerida para a deformação é completamente recuperada quando a tensão é removida.
- Fluidos ideais: líquidos e gases, deformam-se irreversivelmente, fluem; e a energia requerida para a deformação é dissipada sob a forma de calor e não pode ser recuperada pela remoção da tensão.

Os corpos reais não são nem sólidos ideais e nem fluidos ideais. A grande maioria dos materiais apresenta um comportamento reológico que os classifica entre sólido e líquido: são elásticos e viscosos, portanto, chamados de viscoelásticos. O estudo através da reologia é realizado a partir de testes oscilatórios e rotacionais. Os testes oscilatórios são realizados para estudar as propriedades viscoelásticas da amostra, enquanto que os testes rotacionais estudam o comportamento de fluxo do produto (SCHRAMM, 2006).

Com esses testes é possível acompanhar os fenômenos que ocorrem em uma emulsão cosmética utilizada como modelo durante o período de estudo de estabilidade. Na reologia oscilatória pode-se medir o caráter sólido da amostra através do módulo de armazenamento (G'). Quanto maior for o valor de G' , maior é o caráter sólido do gel e as deformações serão elásticas ou recuperáveis (RAO, 1992). Além disso, pode-se medir o módulo de cisalhamento dinâmico viscoso ou de perda (G''), que indica o caráter líquido do material. Através de análise em sistema oscilatório é possível determinar a viscosidade dinâmica complexa da amostra, obtida pela razão entre o módulo de cisalhamento dinâmico complexo (G^*) e a frequência (ω). G^* representa a resistência total de uma substância contra uma deformação aplicada. O tan delta ($\tan \delta$) é a razão entre o módulo viscoso ou módulo de perda (G'') e o módulo elástico ou de armazenamento (G') (KORHONEN, 2001).

A viscosidade é a grandeza que mede o atrito entre as camadas consecutivas de fluido e a resistência a qualquer mudança do seu volume, sendo função da resistência denominada de cisalhamento, que é a força necessária para causar o movimento das camadas, e ocorre quando o fluido se move fisicamente ou é distribuído. Assim, fluidos viscosos necessitam de mais força para se mover que aqueles menos viscosos (SCHOTT, 1992).

A viscosidade depende de alguns fatores como a natureza físico-química da substância; a temperatura (a viscosidade, geralmente, diminui com o aumento da temperatura); a pressão (de forma geral o aumento de pressão aumenta a viscosidade); a taxa de cisalhamento (o aumento dessa pode aumentar ou diminuir a viscosidade) e o tempo (dependência da viscosidade de uma substância em relação a um tempo de cisalhamento).

Isaac Newton foi o primeiro a descrever o comportamento de fluxo de um líquido ideal ao relacionar o gradiente de deformação (taxa de cisalhamento) como diretamente proporcional à força (tensão de cisalhamento) aplicada, sendo a proporcionalidade dada por uma constante intrinsecamente dependente da natureza do fluido, essa constante é o coeficiente de viscosidade que representa o atrito mecânico entre as camadas (Equação 1). A tensão de cisalhamento é uma força aplicada tangencialmente em uma área, sendo a interface entre a placa superior e o líquido abaixo, gerando um fluxo na camada líquida. A velocidade do fluxo pode ser mantida com uma força constante controlada pela resistência interna do líquido, a

viscosidade (SCHRAMM, 2006). A tensão de cisalhamento provoca um fluxo, cuja velocidade máxima se encontra na camada superior do líquido e diminui atravessando o corpo (Figura 4).

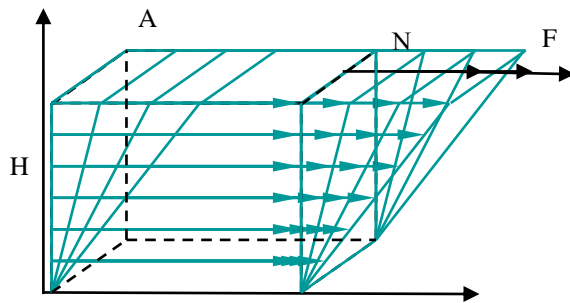


FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM FLUXO ENTRE DUAS PLACAS PARALELAS. F – FORÇA APLICADA. A – ÁREA EM QUE É APLICADA A FORÇA. H – ALTURA. N – DESLOCAMENTO DO FLUXO

FONTE: SCHRAMM (2006)

$$\tau = \eta \cdot \gamma \quad \text{EQUAÇÃO 1 (LEI DE NEWTON)}$$

Onde: τ = tensão de cisalhamento (Pa); γ = taxa de cisalhamento (s^{-1}); η = viscosidade (Pa.s)

Em fluxo laminar, uma camada infinitamente fina de líquido desliza sobre a outra e esse gradiente de velocidade é denominado taxa de cisalhamento. A viscosidade, portanto, pode ser expressa matematicamente ao dividir a tensão pela taxa de cisalhamento.

Os fluidos podem ser classificados como newtonianos e não newtonianos. Os newtonianos são aqueles em que a viscosidade não é afetada por mudanças da taxa de cisalhamento. Para um fluido newtoniano ideal, a tensão de cisalhamento é uma função linear da taxa de cisalhamento e a constante de proporcionalidade para esta relação η é chamada de viscosidade newtoniana (SCHRAMM, 2006). No fluido Newtoniano somente ocorrem efeitos de atrito mecânico e o nível energético dessas interações aproxima-se do nível energético para ruptura e formação de pontes de hidrogênio em um líquido. Para um fluido Newtoniano o valor da viscosidade

caracteriza o fluido e esse valor não varia com a tensão aplicada (STEFFE, 1996). Líquidos simples (como a água), soluções de baixa massa molecular, dispersões diluídas e soluções poliméricas diluídas apresentam um comportamento newtoniano (SHARMA et al. 2000).

Todos os outros fluidos que não apresentam esse comportamento são chamados de não newtonianos. Os não newtonianos podem ainda ser divididos, por exemplo, em pseudoplásticos, onde a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento e sua estrutura é recuperada quando a taxa de cisalhamento retorna a zero; e dilatante, em que a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento (Figura 5).

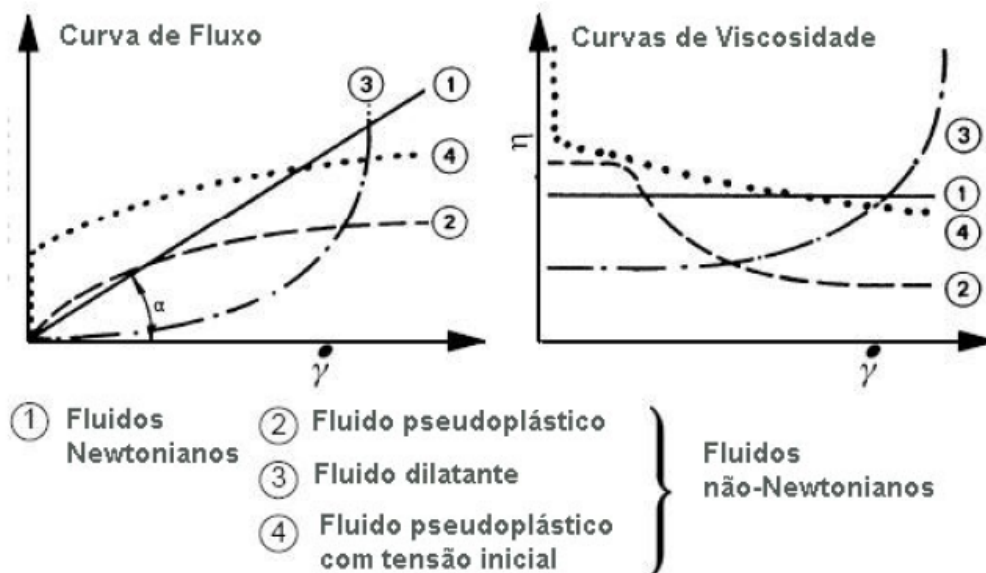


FIGURA 5 – COMPORTAMENTO DE FLUXO DE UM FLUIDO
FONTE: SHARMA (2000)

Fluidos reais deformam-se irreversivelmente, ou seja, quando tensões são aplicadas sobre esses materiais, eles escoam. A energia de deformação é dissipada dentro dos fluidos em forma de calor e não pode ser recuperada se a tensão aplicada for cessada. Devido ao escoamento, esses materiais são estudados na reologia, pela relação entre a taxa e a tensão de cisalhamento (STEFFE, 1996). Na

Tabela 2 estão descritas as taxas de cisalhamento típicas para diversos tipos de materiais e o seu processamento.

TABELA 2 – TAXAS DE CISALHAMENTO TÍPICAS PARA DIVERSOS TIPOS DE MATERIAIS E SEU PROCESSAMENTO

SITUAÇÃO	TAXA DE CISALHAMENTO (s ⁻¹)	APLICAÇÃO
Sedimentação de partículas em suspensão em um líquido	10 ⁻⁶ – 10 ⁻³	Medicamentos, tintas, temperos
Nivelamento devido a tensão superficial	10 ⁻² – 10 ⁻¹	Tintas
Drenagem sob gravidade	10 ⁻¹ – 10 ⁰	Barril, container para alimentos pequenos, pintura e revestimento
Extrusão	10 ⁰ – 10 ³	Ração animal, pasta de dente, cereais, macarrão e polímeros
Calandragem	10 ¹ – 10 ²	Massa de pão (cilindragem)
Mastigar e engolir	10 ¹ – 10 ²	Alimentos
Revestimento em profundidade	10 ¹ – 10 ²	Tintas, confeitos
Mistura e agitação	10 ¹ – 10 ³	Processamento de alimentos
Escoamento em tubulação	10 ⁰ – 10 ³	Processamento de alimentos e fluxo sanguíneo
Polimento	10 ² – 10 ⁴	Aplicação tópica de cremes e loções
Escovamento	10 ³ – 10 ⁴	Batom, esmalte
Pulverização	10 ³ – 10 ⁵	Spray drying, pulverização de tinta, atomização de combustível
Revestimento em alta velocidade	10 ⁴ – 10 ⁶	Papel
Lubrificação	10 ³ – 10 ⁷	Motores a gasolina

FONTE: STEFFE (1996)

3.6.1 Fluidos pseudoplásticos

Nesse grupo encontram-se a maioria dos fluidos de comportamento não-Newtoniano (VIDAL, 2000). Quando a viscosidade aparente diminui com o aumento da tensão de cisalhamento, independentemente do tempo de aplicação da força, temos um tipo de fluido que é chamado pseudoplástico e, ao cessar a causa deformante, o fluido volta a ter o valor de viscosidade inicial. Nesses fluidos a taxa de cisalhamento versus a tensão de cisalhamento forma uma linha convexa. Quando em repouso esses apresentam um estado desordenado e, quando submetidos a uma tensão de cisalhamento, suas moléculas, tendem a se orientar na direção da força aplicada (Figura 6). Quanto maior a tensão aplicada, maior será a ordenação, conseqüentemente, a viscosidade aparente será menor (IZIDORO, 2007).



FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE LÍQUIDO EM REPOUSO (1) E APÓS A APLICAÇÃO DE UMA TAXA DE CISALHAMENTO (2)

FONTE: SCHRAMM (2006)

3.6.2 Fluidos dilatantes

Nos fluidos dilatantes, a viscosidade aparente aumenta com o aumento da tensão de cisalhamento. Esse tipo de fluxo somente é encontrado em líquidos que contém uma alta proporção de partículas rígidas insolúveis em suspensão (BOURNE, 1982).

3.6.3 Tixotropia e reopexia – fluidos dependentes do tempo

Materiais tixotrópicos e reopéticos, exibem, respectivamente, aumento e diminuição na tensão de cisalhamento (e viscosidade aparente) sob tempo e taxa de cisalhamento fixo. Ambos os fenômenos podem ser irreversíveis, reversíveis ou parcialmente reversíveis. Há uma concordância geral que o termo tixotropia refere-se ao decréscimo da viscosidade tempo-dependente, devido ao cisalhamento e subsequente recuperação da viscosidade quando o cisalhamento é interrompido. Tixotropia irreversível ou também chamado reomalaxia ou reo-destruição, é comum

em produtos alimentícios e pode ser um fator de avaliação da tensão inicial, assim como o comportamento geral do escoamento de um material. Anti-tixotropia ou tixotropia negativa são sinônimos para reopexia. Tixotropia em muitos fluidos alimentícios pode ser descrita em termos do fenômeno de transição sol-gel (STEFFE, 1996). A faixa do comportamento tixotrópico é ilustrada na Figura 7. Submetida a uma taxa de cisalhamento constante a tensão de cisalhamento irá decair com o tempo. Durante o período de descanso o material pode recuperar completamente, parcialmente ou não recuperar a sua estrutura original, conduzindo à alta, média ou baixa resposta de torque na amostra (HOLDSWORTH, 1971).

3.6.4 Fluidos plásticos de Bingham

Descrevem fluidos com limite de escoamento, que podem ser classificados tanto como líquidos quanto como sólidos. Em repouso forma-se uma rede intermolecular que restringe a mudança de posição de elementos de volume e dá a substância um caráter sólido com uma viscosidade extremamente alta. Quando as forças externas superam as forças de reticulação, a estrutura entra em colapso e os elementos de volume podem mudar de posição irreversivelmente.

A viscosidade é a propriedade de todos os fluidos independentemente se eles exibem ou não comportamento elástico; no entanto, muitos fenômenos não podem ser descritos simplesmente em função da viscosidade e o seu comportamento elástico deve ser levado em consideração. Durante a agitação ou mistura, os fluidos viscoelásticos podem subir no rotor impulsor num fenômeno conhecido como efeito Weissenberg. Isso pode ser observado em casa durante a mistura de uma massa para bolo ou quando as claras de ovos são batidas em uma batedeira (SHARMA et al. 2000). Nos instrumentos oscilatórios, as amostras são submetidas a deformações e tensões que variam harmonicamente. Esses testes são os métodos oscilatórios mais comuns para estudar o comportamento viscoelástico de fluidos. Os resultados são muito sensíveis para a composição química e estrutura física, sendo úteis em uma variedade de aplicações, incluindo a avaliação da força de géis, monitoramento da gelatinização e a correlação das propriedades reológicas com a percepção sensorial humana (STEFFE, 1996).

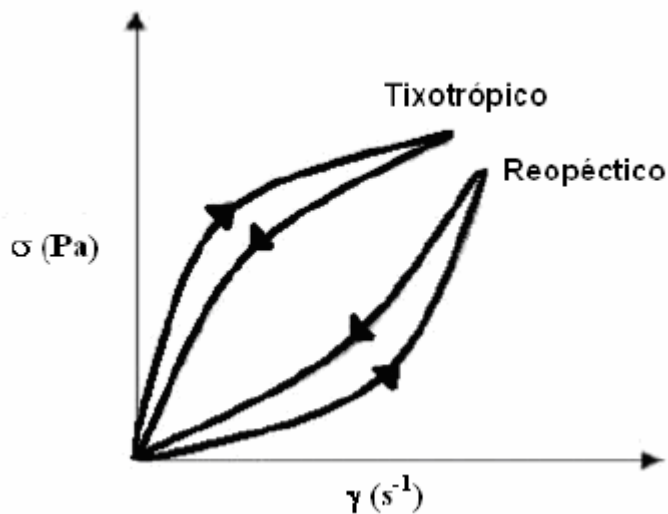


FIGURA 7 – CURVAS DE FLUXO PARA FLUIDOS DEPENDENTES DO TEMPO
 FONTE: SHARMA (2000)

3.6.5 Fluidos viscoelásticos

Outra função material usada para descrever o comportamento viscoelástico é a tangente da mudança de fase ou ângulo de fase (chamada também tangente de delta), o qual também é uma função da frequência. Esse parâmetro é diretamente relacionado à perda de energia por ciclo dividido pela energia armazenada por ciclo.

$$\tan \delta = G''/G' \quad \text{EQUAÇÃO 2}$$

Onde: δ = tangente de delta; G'' = módulo de perda (s^{-1}); G' = módulo de armazenamento

Para um melhor entendimento dos parâmetros viscoelásticos definidos acima, é útil observar o comportamento unicamente Hookeano ou unicamente Newtoniano. Se o material é um sólido Hookeano, a deformação e a tensão estão em fase e $\delta = 0$. Consequentemente, G'' e η^* também são iguais a zero porque não há dissipação de energia viscosa. Neste caso, G' é uma constante igual ao módulo de

cisalhamento (G^*). Se o material comporta-se como um fluido newtoniano, a deformação e a tensão são 90 graus fora da fase $\delta = \pi/2$; conseqüentemente, a taxa de cisalhamento é também 90 graus fora da fase com a tensão de cisalhamento. No caso de G' e η^* são iguais a zero, porque o material não armazena energia. Então, η^* é igual à viscosidade Newtoniana. Comportamento similar é freqüentemente observado para fluidos não-Newtonianos quando a freqüência se aproxima a zero.

Uma varredura de deformação ou tensão, conduzida pela variação da amplitude do sinal de entrada a uma freqüência constante, é utilizada para determinar o limite da viscoelasticidade linear pela identificação do valor crítico do parâmetro de varredura. Na região viscoelástica linear, não é observada dependência da deformação e da tensão em relação à freqüência. Os módulos de armazenamento e de perda versus os parâmetros de varredura estão plotados na Figura 8. Alguns pesquisadores preferem plotar às funções materiais combinadas, com os módulos complexo e a viscosidade complexa. A varredura de freqüência é o modo mais comum de teste oscilatório porque mostra como o comportamento elástico e viscoso de um material varia com as taxas de aplicação de deformação e tensões. Nesse teste a freqüência é aumentada enquanto que a amplitude do sinal de entrada (deformação ou tensão) é mantida constante. Varreduras de freqüência são muito úteis na comparação, de algumas vezes chamadas “impressões digitais” de diferentes produtos alimentícios ou na comparação do efeito de vários ingredientes e processos de tratamento na viscoelasticidade. Materiais usualmente exibem características mais parecidas com sólidos em altas freqüências.

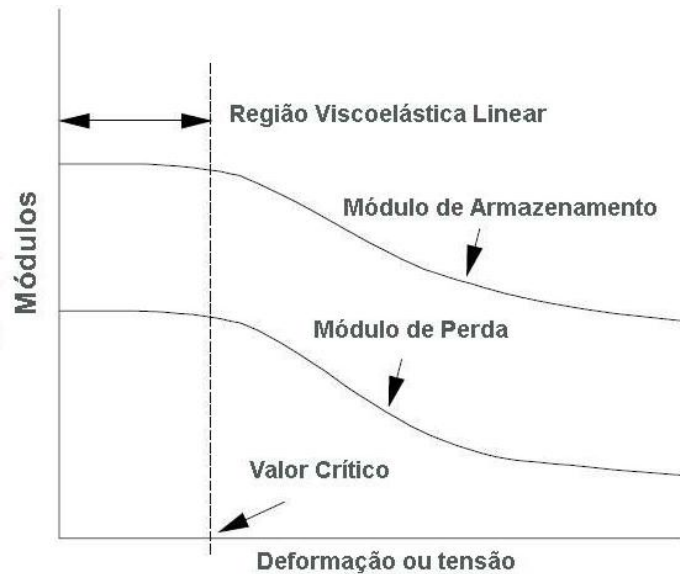


FIGURA 8 – RESPOSTA TÍPICA DE UMA VARREDURA DE TENSÃO MOSTRANDO A REGIÃO VISCOELÁSTICA LINEAR DEFINIDA PELO VALOR CRÍTICO DO PARÂMETRO DE VARREDURA
FONTE: STEFFE (1996)

3.6.6 Modelos reológicos

Os modelos reológicos são úteis para relacionar propriedades reológicas de um fluido com grandezas práticas, como concentração, temperatura e pH, e ao projeto no dimensionamento de equipamentos e processos. Dependendo do modelo utilizado, possuem ou não tensão inicial (VIDAL, 2000). A descrição do comportamento reológico não-Newtoniano é feita através de modelos empíricos, como os modelos de Ostwald-de-Waele (Lei da Potência), Herschel-Bulkley, Mizrahi-Berk e Casson que são usados para relacionarem os dados de tensão e taxa de cisalhamento.

A relação geral que descreve o comportamento dos fluidos não-Newtonianos é o modelo de Herschel-Bulkley (STEFFE, 1996):

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \quad \text{Equação 3 (Equação de Herschel-Bulkley)}$$

Onde: τ = tensão de cisalhamento (Pa); τ_0 = tensão de cisalhamento inicial (Pa); K = coeficiente de consistência (Pa.sⁿ); $\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento (s⁻¹); n = índice de comportamento do fluido (adimensional).

Medições do comportamento reológico são muito importantes para a avaliação da estabilidade física de emulsões (TAHERIAN, 2006; TADROS, 2004; GALLEGOS; FRANCO, 1999; LABA, 1993) e, também, podem indicar outras características do produto, como propriedades sensoriais e qualidade do sistema (GASPAR; MAIA CAMPOS, 2006; DI MAMBRO; BORIN; FONSECA, 2003; FRAUEN, 2002).

De forma geral, o estudo da estabilidade de formulações cosméticas é lento e superficial. Mesmo quando a amostra é exposta a fatores que visam acelerar alterações no produto, somente se é possível a visualização das macro-alterações estruturais, ou seja, processos visuais de separação de fases ou mudanças significativas dos parâmetros organolépticos. Daí a importância de desenvolver uma nova abordagem, eficiente e segura de avaliação da estabilidade de formulações, capaz de fornecer informações da estrutura do produto e acompanhar as mudanças decorrentes das diversas condições de exposição do mesmo, conseguindo detectar tais alterações com mais antecedência. Análises reológicas e outras análises como o monitoramento de ingrediente ativo da formulação podem orientar de forma preditiva em relação ao comportamento da estabilidade das formulações. O estudo utilizando essa técnica é justificado pois poderá contribuir para o melhor entendimento da estabilidade química e física de formulações cosméticas, assim como propor uma nova abordagem com a avaliação de parâmetros físicos e químicos, em curtos períodos de tempo, com segurança e eficiência.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 LOCAL DE EXECUÇÃO E EMULSÃO COSMÉTICA

A parte experimental do presente trabalho foi desenvolvida no laboratório de Pesquisa e Inovação de O Boticário.

O produto utilizado como modelo desse estudo constituiu-se de uma emulsão óleo em água, com fator de proteção solar, ativos com atividade anti-envelhecimento e agentes conservantes. A escolha desse produto justificou-se pelo seu grau de complexidade, adequado às necessidades reais de uma indústria de cosméticos. Os constituintes da emulsão utilizada não serão listados, devido ao fato de pertencerem à propriedade intelectual da empresa. Todas as matérias-primas utilizadas na fabricação do produto foram previamente analisadas e aprovadas quanto aos aspectos físico-químicos e microbiológicos. Os dois lotes utilizados no estudo de estabilidade foram fabricados em equipamento Becomix em escala semi-industrial com capacidade para 15 kg (Figura 9).



FIGURA 9 – EQUIPAMENTO SEMI-INDUSTRIAL UTILIZADO NA FABRICAÇÃO DA EMULSÃO COSMÉTICA

4.2 ESTUDO DE ESTABILIDADE

As amostras da emulsão cosmética foram armazenadas em frascos de vidro inerte de 250g com tampa de boa vedação. O produto foi mantido a 23°C durante 24h após sua fabricação e, em seguida, todas as amostras (3 frascos de 250g por condição) foram expostas na sala de estudo de estabilidade do O Boticário, a quatro diferentes condições de armazenamento:

- incubadora a 4°C \pm 2;
- incubadora a 45°C \pm 2;
- temperatura ambiente controlada (23°C \pm 2) protegida da incidência da luz;
- temperatura ambiente controlada (23°C \pm 2) exposta a incidência da luz solar direta em janela.

Este procedimento foi realizado para cada lote produzido e as incubadoras utilizadas no estudo são da marca BOD Marconi modelo MA 415 e/ou incubadoras BOD Polimate R312

A definição do estudo de estabilidade foi baseada nas recomendações constantes no Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos, descrito pela ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Além dessa, outras normas como ICH, COLIPA e FDA foram consultadas, visando à abrangência e aceitabilidade dos resultados gerados pelo estudo.

A periodicidade de realização das análises das amostras foi ao tempo zero (0), 7, 14, 21, 28, 60 e 90 dias após o tempo zero de análise (BRASIL, 2004). O tempo zero (T0) foi realizado 24h após a fabricação do produto, sendo uma recomendação constante do Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos, descrito pela ANVISA, e que assegura que o resfriamento e acomodação estrutural do produto após sua fabricação. As amostras foram retiradas das condições de exposição sempre à noite anterior ao dia de leitura e colocadas em incubadora a 23°C.

4.3 AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS ORGANOLÉPTICOS

Os parâmetros organolépticos avaliados neste estudo foram aspecto, cor e odor. Para a avaliação de aspecto e cor observaram-se visualmente as características da amostra, verificando se ocorreram modificações macroscópicas em relação ao padrão estabelecido (amostra exposta a condição de 4°C). A avaliação do odor também foi realizada através de análise comparativa com o padrão definido anteriormente.

A avaliação de aspecto foi realizada através da observação direta da amostra no frasco de acondicionamento, buscando-se a visualização de alterações como formações de estrias, visualização de *creaming*, sedimentação, separação de fases entre outras. Além disso, a avaliação ocorreu ainda pelo teste de placa, no qual uma quantidade padronizada de amostra foi retirada do frasco e esticada em uma placa de vidro, através da qual se observou possíveis alterações de aspecto da amostra. É importante ressaltar que a avaliadora, autora da presente dissertação, possui treinamento olfativo e sensorial, sendo capacitada para realizar tais procedimentos.

A avaliação dos parâmetros organolépticos de aspecto, cor e odor foram realizados frente à luz branca em local padronizado, de acordo com critérios pré-estabelecidos (Tabela 3). A emulsão cosmética foi analisada periodicamente, conforme definição do estudo de estabilidade. Os critérios para avaliação dos parâmetros organolépticos foram definidos pelo pesquisador considerando-se a percepção visual e sensorial decorridas de alterações (BRASIL, 2004). É importante ressaltar que estas avaliações são subjetivas e podem diferir entre avaliadores.

Segundo o Guia de estabilidade de Produtos Cosméticos da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, consideram-se os seguintes critérios:

- **aspecto:** o produto deve manter-se íntegro durante todo o teste, mantendo seu aspecto inicial em todas as condições, exceto em temperaturas elevadas, freezer ou ciclos em que pequenas alterações são aceitáveis.
- **cor e odor:** devem permanecer estáveis por, no mínimo, 15 dias à luz solar. Pequenas alterações são aceitáveis em temperaturas elevadas.

TABELA 3 – CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS ORGANOLÉPTICOS DA EMULSÃO COSMÉTICA

Aspecto:	N - normal sem alteração
	L - levemente ou ligeiramente modificado
	M – modificado
	I - intensamente modificado
Cor:	N - normal sem alteração
	L - levemente ou ligeiramente modificado
	M – modificado
	I - intensamente modificado
Odor:	N - normal sem alteração
	R - redução da intensidade
	L - levemente ou ligeiramente modificado
	M – modificado
	I - intensamente modificado

4.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS CONVENCIONAIS

4.4.1 Estabilidade à centrifugação

Para o teste de estabilidade à centrifugação, alíquotas de aproximadamente 5g da amostra foram pesadas e acondicionadas em tubo de centrífuga graduado. As amostras foram submetidas à centrifugação (Centrífuga Fanem – Excelsa Baby II modelo 206R) na temperatura de 23°C e na velocidade de 3000 rpm, correspondente a 800 vezes a gravidade. O procedimento foi realizado em 2 ciclos de 30 minutos. Após cada ciclo, avaliou-se visualmente qualquer sinal de desestabilização da amostra (BRASIL, 2004).

4.4.2 Medidas de potencial hidrogeniônico e viscosidade aparente

As medidas de viscosidade aparente e de potencial hidrogeniônico foram realizadas em viscosímetro DV-II+ Brookfield, com sensor 5 e velocidade de 20 rpm e em pHmetro Metler Toledo, respectivamente. Após cada período de condição e tempo a que foram submetidas, as amostras foram analisadas a 23°C.

4.4.3 Análise de teor de ascorbil fosfato de sódio por CLAE

A análise de teor de ascorbil fosfato de sódio por CLAE foi realizada utilizando um cromatógrafo Agilent série 1100 com detector de UV-Vis. Os cromatogramas foram analisados, e as áreas dos picos foram calculadas utilizando o software Chemstation. A emulsão cosmética foi analisada periodicamente, conforme definição do estudo de estabilidade.

O método de análise de teor de ascorbil fosfato de sódio foi desenvolvido e validado para as etapas de especificidade, linearidade, precisão (repetibilidade) e exatidão, segundo a RE 899/2003 (BRASIL, 2003).

O ascorbil fosfato de sódio foi fornecido pela BASF. A análise foi realizada em fase reversa, utilizando coluna C18 (250 mm x 4,6 mm) 5 µm de partícula, com eluição isocrática a 25°C. A taxa de fluxo utilizada foi de 1,5 mL/min, o volume de injeção de 10 µL e a detecção foi realizada no comprimento de onda de 260 nm. A fase móvel utilizada no estudo foi tampão de tetrametilamônio a pH 7,0 e metanol (65:35, v/v). O padrão foi preparado na concentração de 20µg/ml, enquanto que as amostras foram preparadas na concentração de 20.000 µg/ml; ambos foram diluídos na fase móvel e extraídos com auxílio de banho de ultra-som por 30 minutos.

4.5 REOLOGIA

As análises reológicas foram realizadas, conforme periodicidade definida no estudo de estabilidade, através de mensurações estáticas e dinâmicas em um Reômetro Thermo Haake RheoStress 1, com sensor do tipo cone-placa C60 1°/Ti, conectado ao software Rheowin. Após cada período, as análises foram realizadas com temperatura controlada a 23°C, através de um banho termo circulante Phoenix CP25. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Nas medidas em sistema rotacional, obtiveram-se as curvas de fluxo no modo de controle da taxa de cisalhamento (0 a 100 s⁻¹) e de controle de tensão de cisalhamento (0,1 a 100 Pa). No sistema oscilatório, mensurou-se varreduras de amplitude na faixa de 0,01 a 100 Pa em 1 e 10 Hz, a fim de obter-se a faixa de viscoelasticidade linear e, em seguida, foram efetuadas varreduras de frequência de 1 a 10 Hz em 5 Pa.

Os dados experimentais foram ajustados de acordo com o modelo reológico de Herschel-Bulkley onde, conforme o modelo se obteve os parâmetros reológicos: tensão inicial (τ_0), índice de comportamento (n) e coeficiente de consistência (K), os quais foram avaliados estatisticamente pela análise de variância (ANOVA) e pelo teste de Tukey ($p \leq 0,005$) com o programa R (versão 2.9.1). Todas as análises estatísticas foram realizadas pelo laboratório de Estatística da Universidade Federal do Paraná.

A Figura 10 ilustra as etapas realizadas neste trabalho.

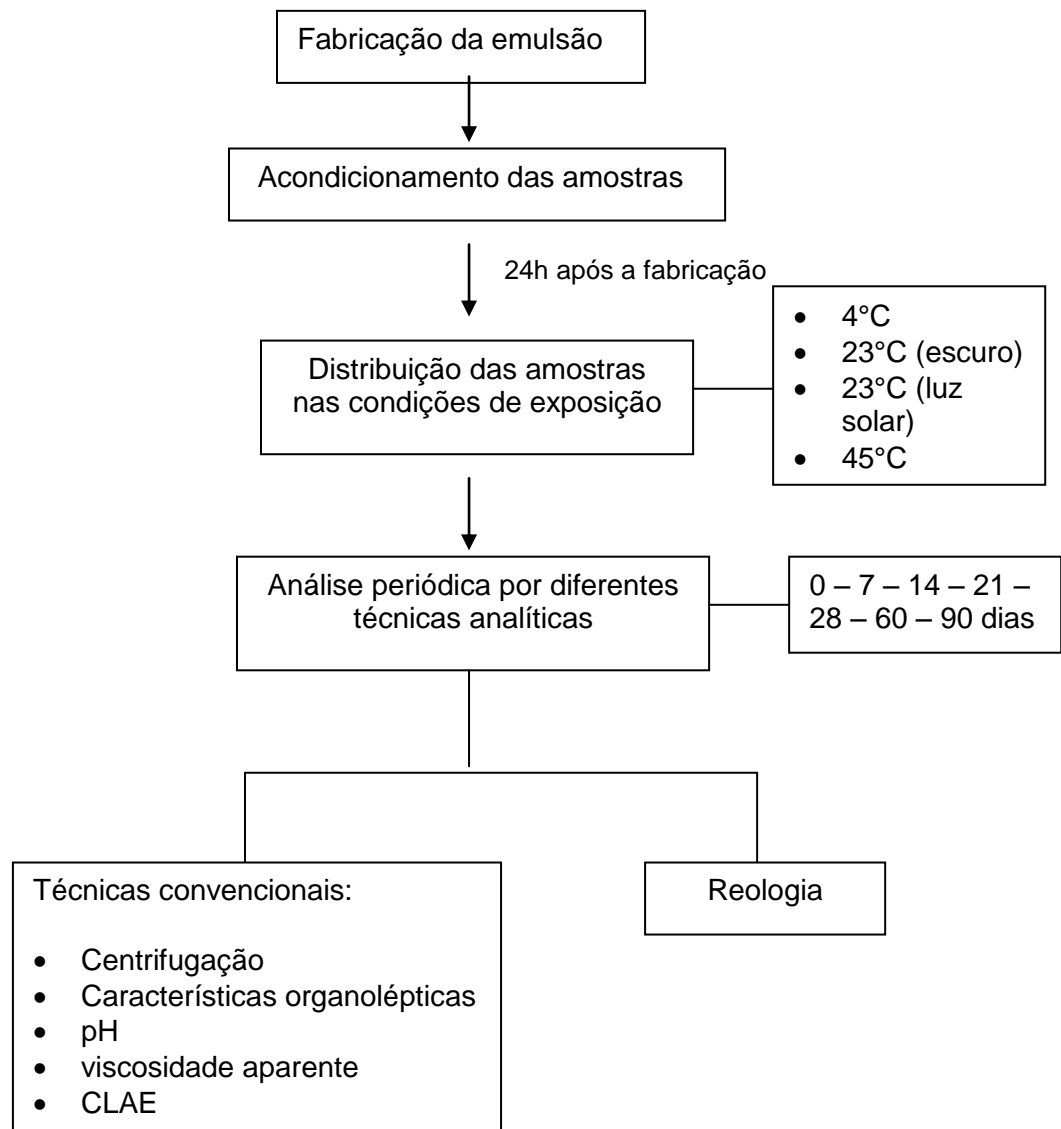


FIGURA 10 – FLUXOGRAMA EXPERIMENTAL

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PARÂMETROS ORGANOLÉPTICOS

Conforme os dados apresentados na Tabela 4, observou-se que para a condição de exposição de 4°C, não houve nenhuma alteração de aspecto, cor e odor ao longo de todo o estudo de estabilidade. Entretanto, foram observadas alterações de aspecto nas amostras expostas às condições de 23°C (escuro), 23°C (luz solar) e incubadora a 45°C (Figuras 11 e 12). Essas alterações são resultado de processos de desestabilização e são de grande importância para a avaliação da estabilidade organoléptica do produto. Conforme recomendações da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, apenas pequenas alterações seriam aceitáveis em condições críticas de exposição. Contudo, é importante ressaltar que tais alterações somente foram visualizadas a partir de 60 dias para 23°C (luz solar) e incubadora a 45°C e 90 dias para 23°C (escuro).

As características organolépticas determinam os parâmetros de aceitação do produto pelo consumidor, ou seja, essas análises têm como objetivo garantir que possíveis alterações que possam ocorrer no produto não serão perceptíveis pelos sentidos e não trarão qualquer perda de benefício ou segurança do produto. Os resultados obtidos referentes aos parâmetros organolépticos estão descritos na Tabela 4.

Em relação à avaliação da estabilidade da cor, foi possível observar que a emulsão cosmética apresentou maior grau de alteração frente à presença de luz solar – alteração a partir de 21 dias, seguido de elevação da temperatura – alteração a partir de 60 dias. As amostras armazenadas nas condições de 4°C e 23°C (escuro) não sofreram alteração de cor durante o estudo. Dessa forma, com esses resultados observou-se que o fator ultravioleta presente na luz solar, muito mais que a temperatura, acelerou as mudanças de coloração do produto.

Novamente, o fator luz solar apresentou maior impacto sobre a alteração do parâmetro de odor, seguido da exposição à temperatura elevada e, desta vez, presente também nas amostras expostas a 23°C (escuro). Assim como para o parâmetro de cor, a alteração para a condição de 23°C (luz solar) se iniciou a partir

de 21 dias; mas, para a condição 45°C se antecipou para 28 dias e, atingiu também 23°C (escuro), a partir de 90 dias.

TABELA 4 – AVALIAÇÃO ORGANOLÉPTICA DE ASPECTO, COR E ODOR - ESTUDO DE ESTABILIDADE DE 2 LOTES DE EMULSÃO COSMÉTICA SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE TEMPERATURA E DE LUZ

condição	tempo	1° lote			2° lote		
		Aspecto	cor	odor	aspecto	cor	odor
4°C	T0	N	N	N	N	N	N
	T7	N	N	N	N	N	N
	T14	N	N	N	N	N	N
	T21	N	N	N	N	N	N
	T28	N	N	N	N	N	N
	T60	N	N	N	N	N	N
	T90	N	N	N	N	N	N
23°C	T0	N	N	N	N	N	N
	T7	N	N	N	N	N	N
	T14	N	N	N	N	N	N
	T21	N	N	N	N	N	N
	T28	N	N	N	N	N	N
	T60	N	N	N	N	N	N
	T90	M	N	N	M	N	R
23°C luz solar	T0	N	N	N	N	N	N
	T7	N	N	N	N	N	N
	T14	N	N	N	N	N	N
	T21	N	N	N	N	L	R
	T28	N	L	L	N	L	R
	T60	L	L	L	L	L	M
	T90	I	L	I	I	L	I
45°C	T0	N	N	N	N	N	N
	T7	N	N	N	N	N	N
	T14	N	N	N	N	N	N
	T21	N	N	N	N	N	N
	T28	N	N	N	N	N	R
	T60	I	L	L	I	L	L
	T90	I	M	M	I	M	M

Conforme os dados apresentados na Tabela 4, a amostra exposta à condição de 4°C apresentou-se sem nenhuma alteração de aspecto, cor e odor ao final do estudo de estabilidade. Foi possível ainda verificar que a amostra submetida à condição de 23°C (escuro) apresentou alteração apenas após 90 dias de estudo de estabilidade, sendo esta descrita como redução da intensidade do odor e aspecto modificado, sem alteração do padrão de cor. Com relação à amostra exposta a 23°C

(luz solar), a primeira alteração de aspecto perceptível foi visualizada em 60 dias, descrita como levemente modificada e, em seguida, em 90 dias como intensamente modificada. A alteração de cor foi percebida a partir de 21 dias e se manteve descrita como levemente modificada até 90 dias. A alteração do odor também foi percebida a partir de 21 dias, onde recebeu a notificação de redução da intensidade de odor. Em 28 dias se percebeu desde redução da intensidade até leve modificação.

A amostra apresentou ainda o conceito de modificado em 60 dias e intensamente modificado em 90 dias. A amostra submetida à condição de 45°C, condição mais brusca de exposição, apresentou aspecto intensamente modificado a partir de 60 dias, odor com redução da intensidade em 28 dias, passando por levemente modificado em 60 dias e modificado em 90 dias. A alteração de cor se iniciou em 60 dias com leve modificação e alcançou o conceito de modificado em 90 dias. Dessa forma, demonstrou-se que a temperatura e a presença ou não de luz foram os fatores que aceleraram o processo de alteração dos parâmetros organolépticos das amostras analisadas.

Apesar dos parâmetros de cor e odor das amostras terem permanecido inalterados durante 15 dias quando expostos a 23°C (luz solar) e incubadora a 45°C; critério esse recomendado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária, as amostras apresentaram aspecto modificado ou intensamente modificado ao final de 90 dias de estudo de estabilidade (BRASIL, 2004).

As Figuras 11 e 12 retratam a condição das amostras ao final de 90 dias de estudo de estabilidade. É possível observar que a amostra exposta a condição de 4°C não apresentou alteração de aspecto ao final do estudo (90 dias) enquanto que as amostras expostas as condições de 23°C escuro e 23°C luz solar apresentaram a formação de pequenas estrias na parede do frasco, porém sem ser possível a visualização de separação da fase aquosa. A amostra exposta a condição de 45°C apresentou separação da fases.



FIGURA 11 – AMOSTRAS DA EMULSÃO COSMÉTICA FOTOGRAFADAS EM 90 DIAS DO 1º LOTE DE ESTUDO DE ESTABILIDADE (4°C E 23°C – ESCURO)



FIGURA 12 – AMOSTRAS DA EMULSÃO COSMÉTICA FOTOGRAFADAS EM 90 DIAS DO 1º LOTE DE ESTUDO DE ESTABILIDADE (45°C E 23°C – LUZ SOLAR)

5.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS CONVENCIONAIS

5.2.1 Estabilidade à centrifugação

O teste de centrifugação é considerado pela ANVISA como teste de triagem e não deve necessariamente indicar a estabilidade física real das preparações

cosméticas, porém é eficiente para pré selecionar as emulsões que devem ser submetidas aos testes de estabilidade acelerada e de prateleira (ANVISA, 2004).

No teste de centrifugação, a força da gravidade atua sobre a amostra fazendo com que suas partículas se movam no seu interior. O teste de centrifugação produz estresse na amostra, simulando um aumento na força de gravidade, aumentando a mobilidade das partículas e antecipando possíveis instabilidades. Essas poderão ser observadas na forma de precipitação, separação de fases, coalescência entre outras. Esse teste é uma ferramenta que permite avaliar, em curto espaço de tempo, possíveis instabilidades físico-químicas da formulação. Nesse teste pode-se constatar rapidamente a separação das fases da dispersão avaliando a coalescência ou cremação exibidas pelas formulações (MORAIS, 2006). A vida útil de um produto pode ser prevista através da observação de separação de fases que ocorre quando um sistema é submetido a diferentes condições gravitacionais. A ausência de cremação ou separação de fases frente ao teste de centrifugação supõe que esta emulsão, em condições normais de gravidade, poderá ser fisicamente estável (TADROS, 2004). Após submeter o produto (24h após a fabricação) ao teste de centrifugação, não se observou qualquer tipo de alteração de aspecto nas amostras avaliadas.

5.2.2 Potencial hidrogênio (pH) e viscosidade aparente

As análises físico-químicas convencionais de pH e viscosidade aparente importantes para avaliar alterações na estrutura da formulação que nem sempre são perceptíveis sensorialmente (análises organolépticas) (MASMOUDI *et al.*, 2005).

O acompanhamento dos valores de pH durante o estudo de estabilidade fornece informações a respeito da estabilidade química da formulação, ou seja, decréscimos desses valores podem estar relacionados à oxidação da fase oleosa com a formação de cadeias oxidadas ou ainda a hidrólise de triglicerídeos, manifestada pela formação de ácidos graxos livres (MASMOUDI *et al.*, 2005).

No entanto, a avaliação da viscosidade aparente está relacionada à estabilidade física da formulação, sendo que a redução dos valores de viscosidade indica desestabilização da estrutura. Cada componente, ativo ou não, pode afetar a

estabilidade de um produto. Dessa forma, o comportamento da formulação foi acompanhado através das análises de pH e viscosidade aparente.

Os limites de aceitação para os parâmetros de pH e viscosidade aparente devem levar em consideração a percepção visual e sensorial decorridas de alterações e a segurança e eficácia da formulação. As Figuras 13 e 14 representam a evolução dos valores de pH e viscosidade aparente ao longo do estudo de estabilidade (2 lotes).

Os valores de pH obtidos mostraram que as formulações são compatíveis com a pele, uma vez que essa apresenta valores levemente ácido devido a composição acídica do manto hidrolipídico que oscila entre 4,5 a 6,0 (BOOCK, 2007).

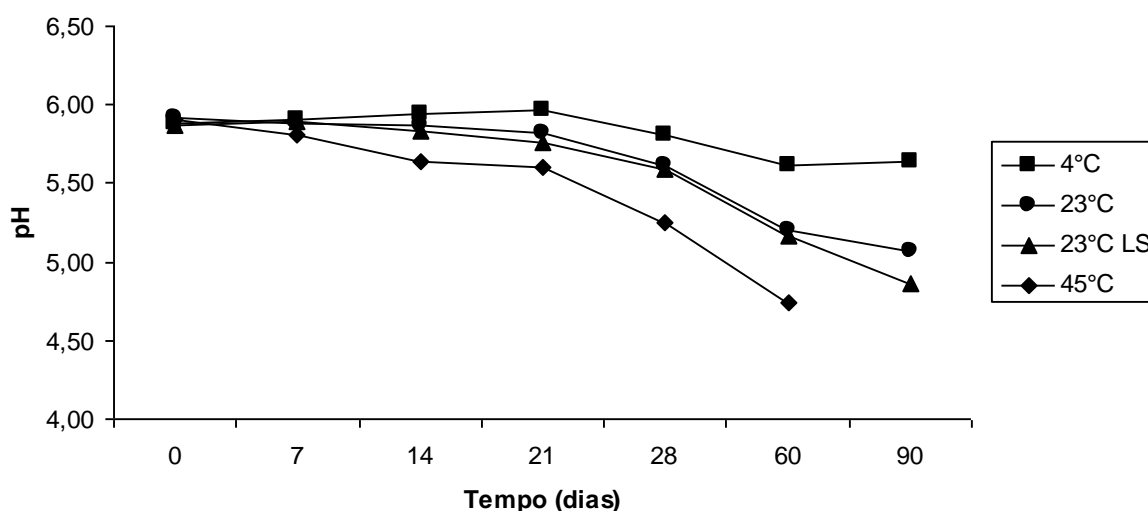


FIGURA 13 – EVOLUÇÃO DO PH MEDIDO DURANTE 90 DIAS DE ESTUDO DE ESTABILIDADE DE EMULSÃO COSMÉTICA EM 4 DIFERENTES CONDIÇÕES DE EXPOSIÇÃO (MÉDIA DOS VALORES DE 2 LOTES)

Os dados de pH e viscosidade aparente foram analisados estatisticamente. Primeiramente, os mesmos foram submetidos a uma análise de variância, o qual apresentou não normalidade, indicando a realização subsequente de teste não paramétrico. Executou-se então o teste não paramétrico de Tukey a fim de verificar a igualdade entre lotes, condições de exposição das amostras e tempos de análise ao

nível de confiança de 95% ($p \leq 0,05$). Os resultados mostraram que não houve diferença significativa entre os lotes avaliados e nem entre as condições de exposição. Contudo, houve uma queda significativa dos valores de pH após 60 dias de armazenamento para todas as condições de exposição das amostras.

Assim como para os dados de pH, os de viscosidade aparente (Figura 14) foram analisados estatisticamente e, novamente, não apresentaram diferença significativa entre lotes e condições de exposição. Foi encontrada diferença significativa entre os tempos de análise apenas após 90 dias de armazenamento.

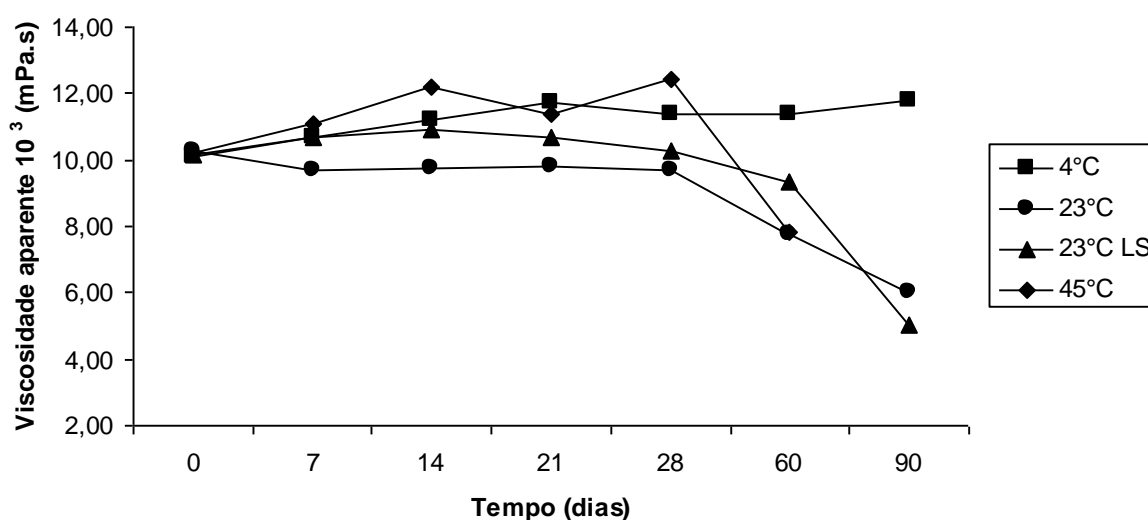


FIGURA 14 – EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE APARENTE DURANTE 90 DIAS DE ESTUDO DE ESTABILIDADE DE EMULSÃO COSMÉTICA EM 4 DIFERENTES CONDIÇÕES DE EXPOSIÇÃO (MÉDIA DOS VALORES DE 2 LOTES)

É importante ressaltar que os resultados estatísticos não evidenciaram que o fator temperatura (45°C) ou exposição à radiação ultravioleta tenham acelerado os processos responsáveis pela alteração de pH e viscosidade aparente de forma mais agressiva que as demais condições de exposição (23°C escuro ou 4°C).

Os dados referentes às análises físico-químicas convencionais indicaram, portanto, sinais de instabilidade, ou seja, diferença significativa entre leituras, apenas a partir de 60 dias para a avaliação de pH e 90 dias como para a viscosidade aparente. Visto que a estabilidade da formulação é uma condição

essencial para a comercialização de um produto cosmético, os resultados apresentados mostraram que as análises físico-químicas convencionais possuem um determinado tempo de resposta e que esta não ocorre, necessariamente, de forma simultânea a outras técnicas de análise empregadas no estudo.

5.2.3 Análise de teor de ascorbil fosfato de sódio por CLAE

O monitoramento do ingrediente ativo é considerado um indicativo da estabilidade química do produto e, segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, o ativo a ser quantificado deve permanecer na faixa de $\pm 10\%$ do valor alvo durante todo o estudo de estabilidade, sendo que pequenas alterações em condições críticas de exposição são consideradas aceitáveis.

Os resultados das análises de teor de ascorbil fosfato de sódio mostraram que o ativo selecionado para o monitoramento da estabilidade química da formulação permaneceu dentro da faixa de $\pm 10\%$, sugerido pela ANVISA, durante todo o tempo de estudo de estabilidade para as condições de incubadora à 4°C e 23°C (escuro) (Figura 15) (BRASIL, 2004). A amostra exposta à luz solar apresentou teor abaixo do especificado apenas para a leitura de 90 dias e a amostra exposta à incubadora à 45°C foi analisada somente até 28 dias, devido ao fato de apresentar aspecto intensamente modificado a partir de 60 dias. Pequenas alterações são aceitáveis para tempos prolongados de estudo em condições como 23°C (luz solar). Dessa forma, os resultados mostraram estabilidade química do ativo monitorado durante o estudo de estabilidade.

Conforme os dados, não houve degradação química significativa (acima de $\pm 10\%$) do ativo monitorado. Desta forma, os resultados sugerem que os processos de desestabilização da emulsão cosmética avaliada não foram ocasionados devido à degradação do ascorbil fosfato de sódio e que a desestabilização determinada por outras técnicas analíticas não influenciou na estabilidade do ativo monitorado.

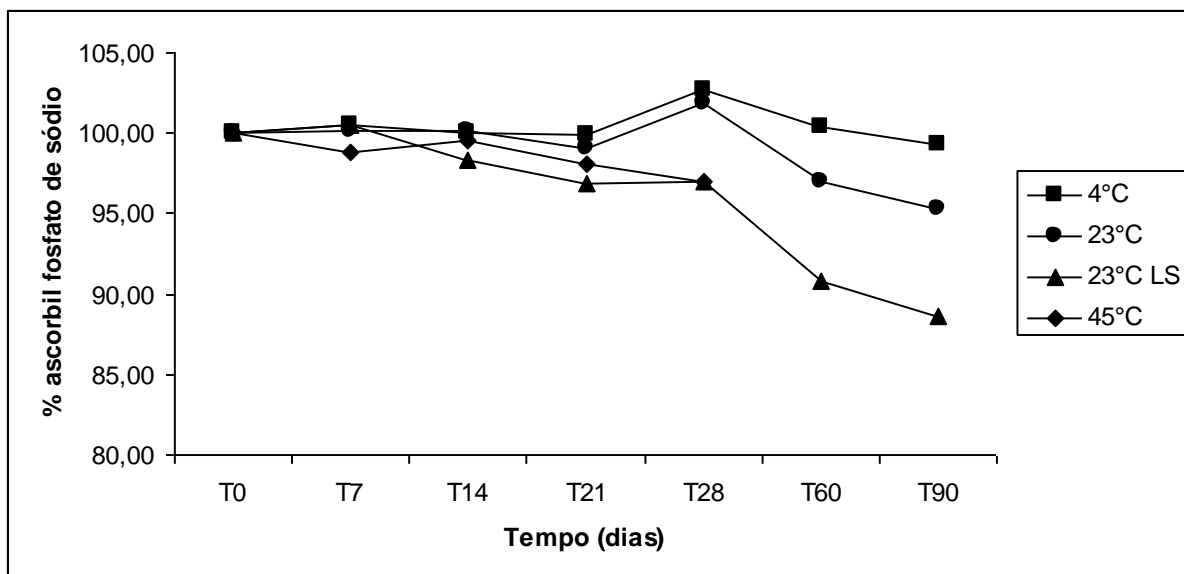


FIGURA 15 – EVOLUÇÃO DO TEOR DE ASCORBIL FOSFATO DE SÓDIO, DETERMINADO POR CLAE, DURANTE 90 DIAS DE ESTUDO DE ESTABILIDADE DE EMULSÃO COSMÉTICA EM 4 DIFERENTES CONDIÇÕES DE EXPOSIÇÃO (MÉDIA DOS VALORES DE 2 LOTES)

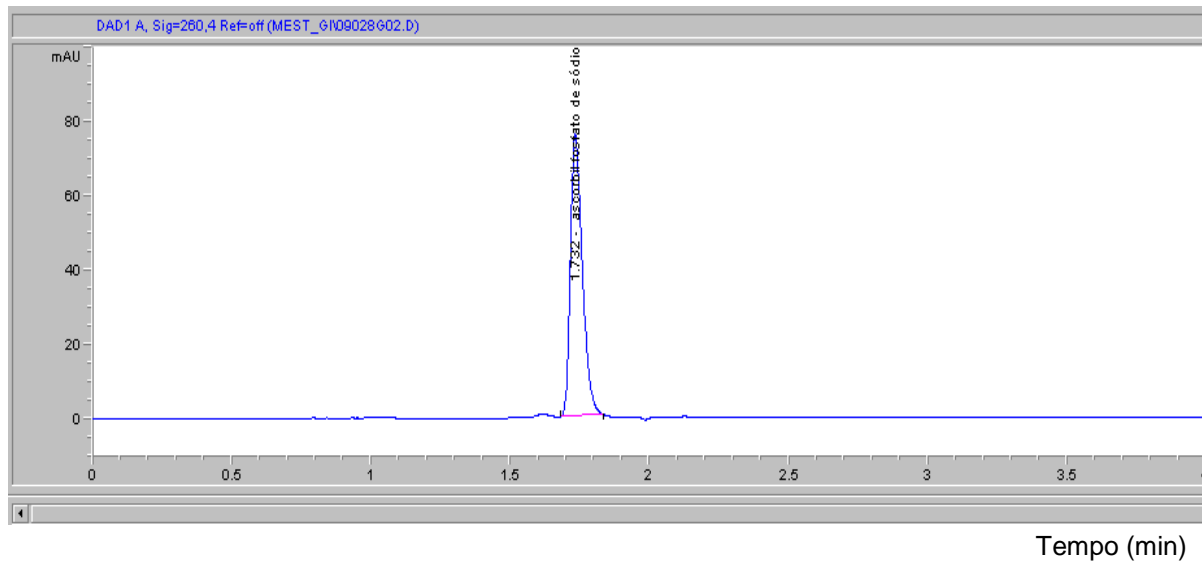


FIGURA 16 – CROMATOGRAMA TÍPICO DO PADRÃO DE ASCORBIL FOSFATO DE SÓDIO DETERMINADO POR CLAE UTILIZANDO COLUNA C18 (250MM X 4,6 MM) 5 MM DE PARTÍCULA, COM ELUIÇÃO ISOCRÁTICA A 25°C. A TAXA DE FLUXO UTILIZADA FOI DE 1,5 ML/MIN

5.3 REOLOGIA

A importância das análises de reologia foi baseada na capacidade de avaliar a estabilidade físico-química da emulsão provendo dados pertinentes à estrutura do produto e de acompanhar as modificações decorrentes dos processos de desestabilização (TADROS, 2004).

Mudanças nas propriedades reológicas de cremes representam importantes alertas precoces de iminente falha do produto (KORHONEN, 2001). O objetivo deste estudo foi examinar a influência do tempo de armazenamento e as condições de armazenagem sobre as propriedades reológicas de uma emulsão cosmética. Reogramas típicos de curva de escoamento da amostra estudada estão apresentados nas Figuras 17 e 18.

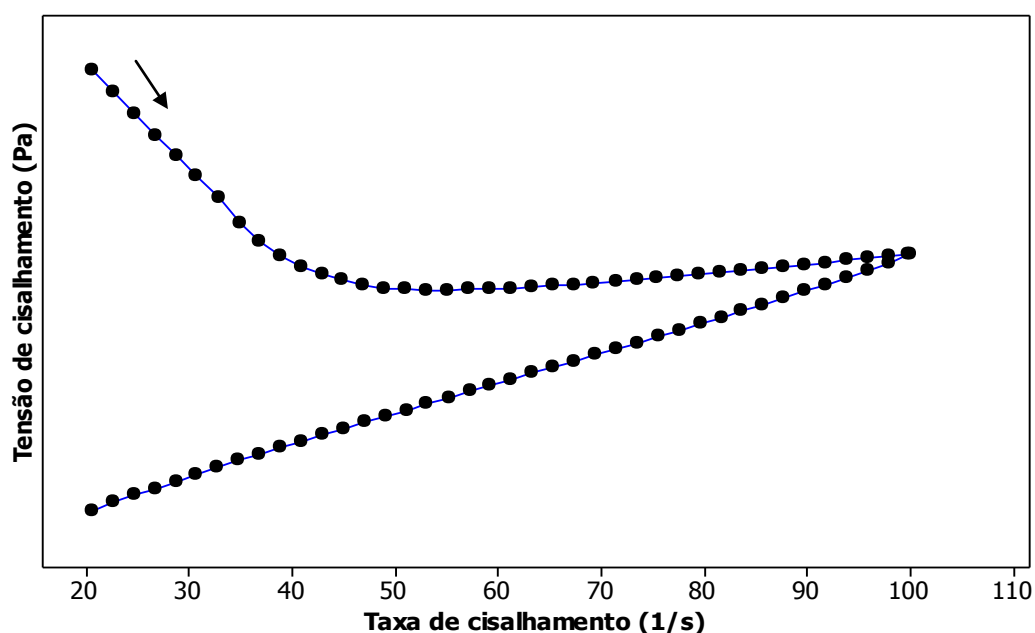


FIGURA 17 – CURVA DE FLUXO - REOGRAMA TÍPICO DA EMULSÃO COSMÉTICA ESTUDADA

Pela figura 17 (curva de fluxo) observou-se que, para certa taxa de deformação, diferentes valores de tensão de cisalhamento foram obtidos. Essa

característica, ou seja, a não proporcionalidade entre a tensão e a taxa de cisalhamento é típica de um comportamento não-Newtoniano (SCHRAMM, 2006). Desta forma, tem-se um reograma típico da emulsão cosmética estudada, evidenciando comportamento de fluxo não newtoniano e tixotropia (presença de área de histerese entre as curvas descendente e ascendente) do produto.

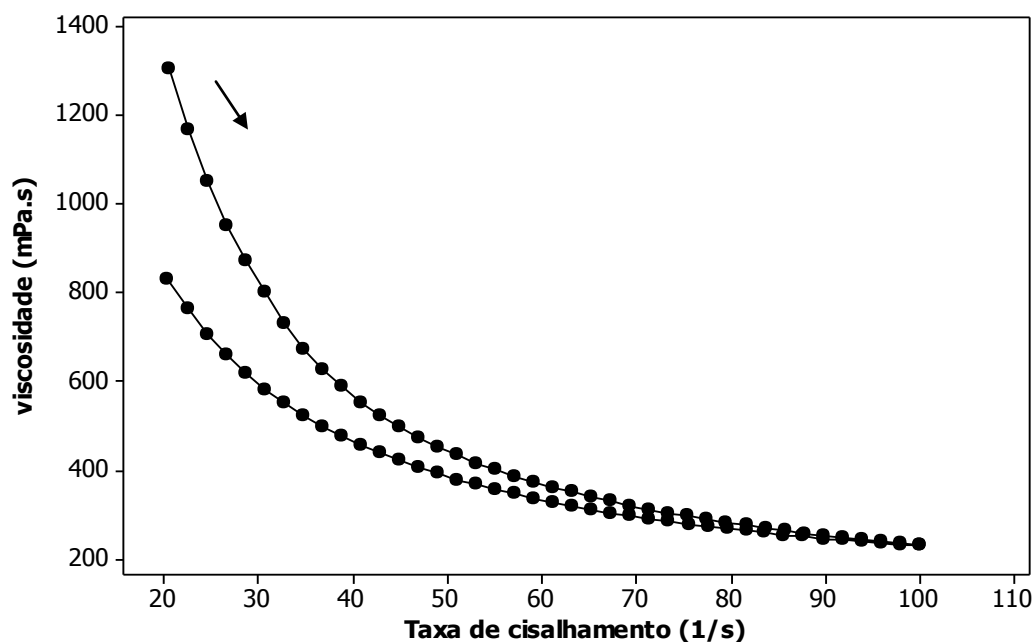


FIGURA 18 – PERFIL DE VISCOSIDADE APARENTE- REOGRAMA TÍPICO DA EMULSÃO COSMÉTICA ESTUDADA

A Figura 18 mostrou ainda a característica de plasticidade da amostra, caracterizada pela redução da viscosidade em função do aumento da taxa de cisalhamento e presença de limite de escoamento. Todas as curvas de fluxo e perfis de viscosidade apresentaram a mesma curva típica, com variações dos valores de tensão e taxa de cisalhamento para cada condição de exposição das amostras e seus respectivos tempos de leitura. Optou-se por mostrar um reograma típico do comportamento e apresentar os dados ajustados pelo modelo reológico selecionado em forma de gráfico.

A modelagem do comportamento reológico de fluidos provê meios para representar uma larga quantidade de dados reológicos em termos de uma simples expressão matemática. Muitas formas de equações são possíveis, no entanto, um

modelo geral que se aplique a todas as situações não existe. As curvas de escoamento foram ajustadas pelo modelo reológico de Herschel Bulkley. Esse modelo de ajuste foi escolhido por representar a equação geral dos fluidos não newtonianos (STEFFE, 1996) e por contemplar o valor de limite de escoamento, presente na emulsão cosmética estudada. Segundo SCHARAMM (2000), o ajuste de curvas reológicas permite definir as faixas de tolerância em torno dos coeficientes padrão de regressão ao invés de comparar curvas padrões com um fluxo em particular e, dessa forma, pode-se definir se o material testado está dentro ou fora das especificações

Conforme o modelo de Herschel Bulkley obteve-se os parâmetros reológicos de limite de escoamento (τ_0), índice de comportamento (n) e índice de consistência (K) e estatístico de coeficiente de correlação (r). O coeficiente de correlação apresentou-se superior a 0,99 para todas as curvas ajustadas, o que mostrou a adequabilidade do modelo utilizado. O índice de correlação mede a proporção da variação total da média explicada pela regressão. Os dados reológicos ajustados com o modelo de Herschel-Bulkley encontram-se nas Figuras 19, 20 e 21.

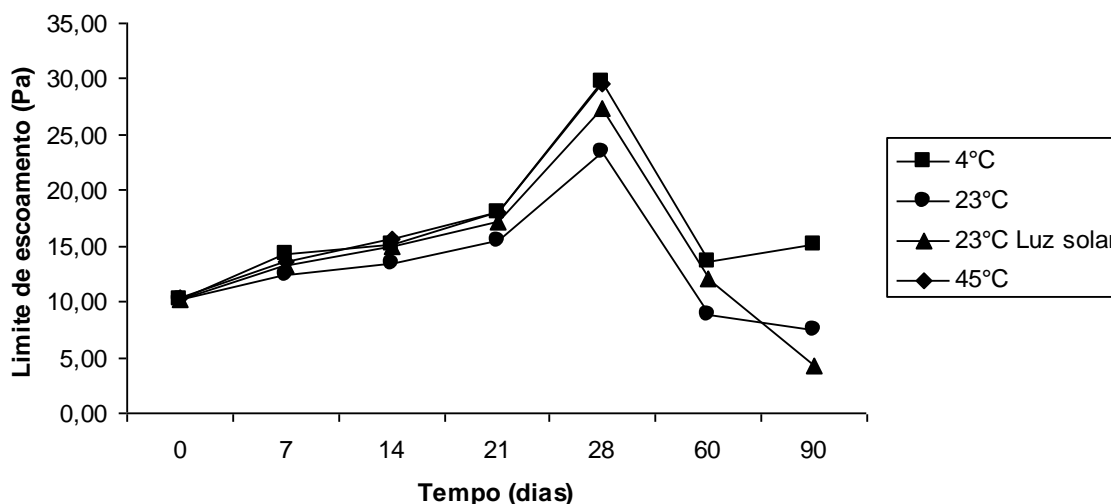


FIGURA 19 – EVOLUÇÃO DOS VALORES DE LIMITE DE ESCOAMENTO, DETERMINADOS PELO MODELO DE HERSCHEL BULKLEY, DURANTE 90 DIAS DE ESTUDO DE ESTABILIDADE DE EMULSÃO COSMÉTICA EM 4 DIFERENTES CONDIÇÕES DE EXPOSIÇÃO (MÉDIA DOS VALORES DE 2 LOTES)

Conforme os dados de limite de escoamento mostrados na Figura 19, foi possível observar que ocorreu aumento gradativo desses valores ao longo do tempo, atingindo os valores máximos em 28 dias de estudo, seguido da redução desse parâmetro até 90 dias. Esses dados sugeriram perda de água pela formulação com conseqüente aumento dos valores de limite de escoamento, seguida de desestabilização da estrutura por perda de componente elástico e queda dos valores de limite de escoamento. De acordo com a análise estatística, foi encontrada diferença significativa ($p < 0,05$) entre os lotes avaliados e entre as condições de exposição apenas a condição de 4°C difere das demais. Com relação à avaliação ao longo do tempo, a diferença ocorreu a partir de 14 dias.

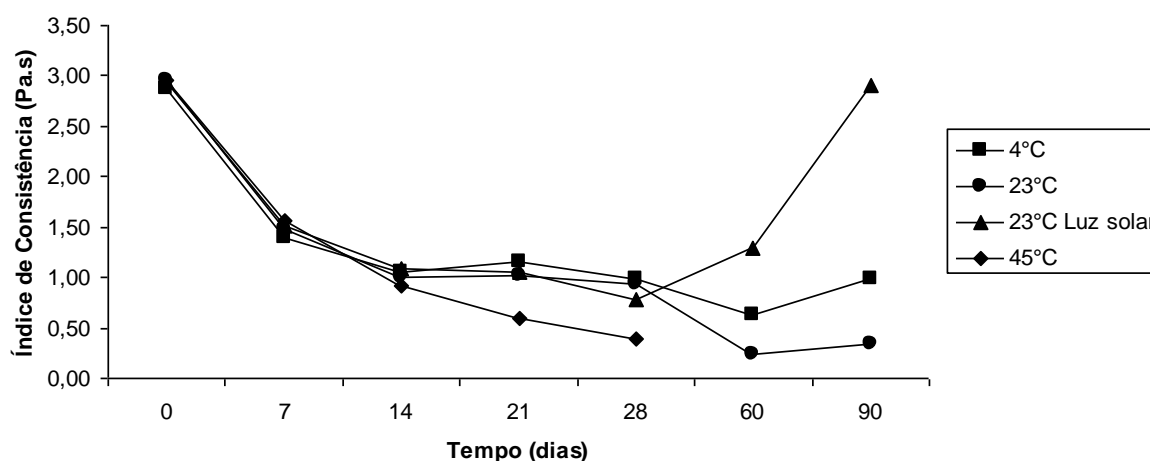


FIGURA 20 – EVOLUÇÃO DOS VALORES DE ÍNDICE DE CONSISTÊNCIA, DETERMINADOS PELO MODELO DE HERSCHEL BULKLEY, DURANTE 90 DIAS DE ESTUDO DE ESTABILIDADE DE EMULSÃO COSMÉTICA EM 4 DIFERENTES CONDIÇÕES DE EXPOSIÇÃO (MÉDIA DOS VALORES DE 2 LOTES)

Os dados de índice de consistência apresentados na Figura 20, mostraram redução gradativa desses valores ao longo do tempo, exceto para a condição de exposição de 23°C luz solar que apresentou aumento súbito do valor em 90 dias de estudo. Esses dados sugeriram instabilidade da formulação (KORHONEN, 2001). De acordo com a análise estatística, foi encontrada diferença significativa ($p < 0,05$) entre os lotes avaliados e, entre as condições de exposição, apenas as condições

de 45°C e 23 luz solar diferiram entre si. Com relação à avaliação ao longo do tempo, ocorreu diferença a partir de 28 dias de estudo.

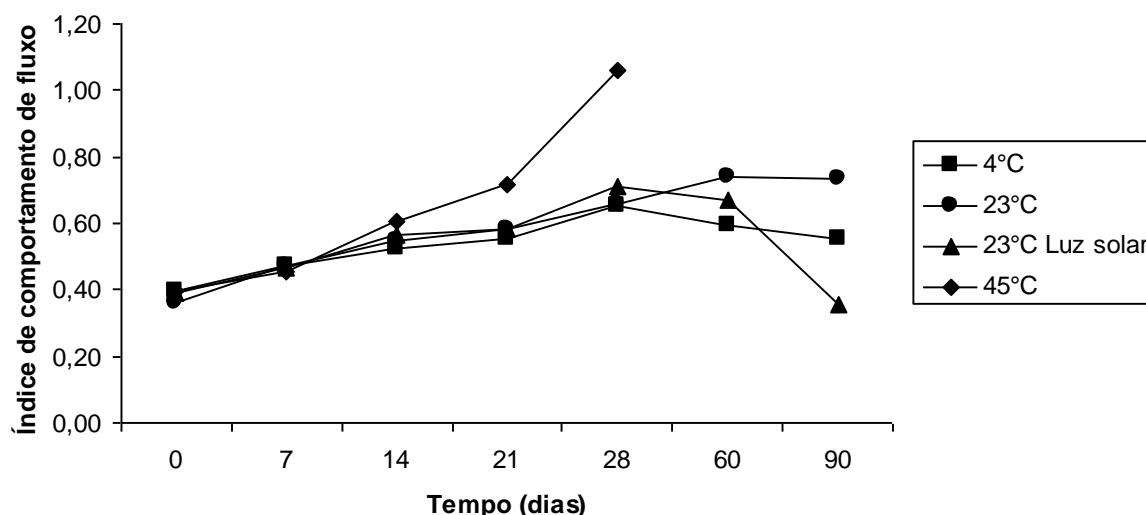


FIGURA 21 – EVOLUÇÃO DOS VALORES DE ÍNDICE DE COMPORTAMENTO DE FLUXO, DETERMINADOS PELO MODELO DE HERSCHEL BULKLEY, DURANTE 90 DIAS DE ESTUDO DE ESTABILIDADE DE EMULSÃO COSMÉTICA EM 4 DIFERENTES CONDIÇÕES DE EXPOSIÇÃO (MÉDIA DOS VALORES DE 2 LOTES)

Pela Figura 21, considerando o modelo de Herschel-Bulkley, pôde-se verificar que a emulsão cosmética exibiu comportamento pseudoplástico, devido aos valores do índice de comportamento (n) terem sido menores que um ($n < 1$) para as condições de exposição de 4°C, 23°C e 23°C luz solar ao longo de 90 dias de estudo de estabilidade. Para a condição de 45°C, na análise de 28 dias, a amostra apresentou valor de n maior que 1 (1,06). Neste caso, não se pode inferir comportamento dilatante a amostra, pois se deve levar em consideração o erro de leitura do equipamento e o fato deste resultado ter ocorrido uma única vez durante todo o estudo. Segundo as análises estatísticas há diferença entre lotes, condições de exposição das amostras e entre os tempos de análise. A condição de exposição a 23°C não difere de 4°C, mas difere de sol e 45°C e essas últimas não diferem entre si. Com relação ao tempo, encontrou-se diferença a partir de 28 dias.

5.3.1 Tixotropia e limite de escoamento

As propriedades de fluxo influenciam cada etapa do processo de desenvolvimento, tais como mistura, envase e retirada do produto da embalagem, além de definir o seu comportamento *in vivo* (sensorial) (LEE, 2009). Dada a natureza da estrutura interna das emulsões cosméticas e sua "vulnerabilidade" aplicada a um cisalhamento, a maioria das emulsões apresenta não só um forte comportamento viscoplástico não-linear, mas também um comportamento tempo-dependente tixotrópico (ALEXANDROU, 2009).

A mudança tempo-dependente na viscosidade permite formulações que exibem flexibilidade reológica, a qual subsequente afeta o perfil de liberação de drogas, por exemplo, em formulações farmacêuticas. Portanto, é essencial delinear as propriedades de fluxo e seus fatores de influência na eficácia de formulações tixotrópicas, especialmente emulsões, colóides e géis (LEE, 2009). O comportamento tempo-dependente é devido à ruptura de interações fortes formadas durante prolongado repouso entre as partículas sólidas. Outros mecanismos podem ser responsáveis pela tixotropia, como a desorganização de cada uma das partículas em materiais granulares, a deformação e desorganização individual das gotículas mudando da forma esférica para elíptica, a orientação das cadeias poliméricas ao longo do campo de velocidade, bem como a sua ruptura. Dessa forma, fica claro que o limite de escoamento e os efeitos de tixotropia estão intimamente ligados e um não pode ser estudado sem os efeitos do outro (ALEXANDROU, 2009).

A tixotropia descreve o comportamento de substâncias que passam do estado gel de alta viscosidade para o estado sol de viscosidade muito baixa, como resultado de um alto cisalhamento por um período de tempo relativamente longo. Um importante critério da tixotropia é o processo reversível de reespessamento da substância quando deixada em repouso. O tixotropismo pode ser atribuído à presença de ligações de hidrogênio entre as micelas coloidais e que, uma vez rompidas pela agitação, voltam a se formar no sistema em repouso (SHARMA, 2000).

A idéia de limite de escoamento é que existe uma tensão limite abaixo da qual uma amostra se comporta como um sólido: a tensão deforma a amostra

elasticamente e essa deformação desaparece totalmente uma vez retirada à tensão. Elementos de volume são deformados temporariamente, porém, eles não estão mudando suas posições irreversivelmente. Acima do limite de escoamento a amostra realmente começa a fluir, levando a uma deformação ilimitada. A tensão é relacionada com a taxa de deformação, sendo a viscosidade o fator de correlação (SCHRAMM, 2006). Alguns exemplos de materiais que exibem limite de escoamento são produtos alimentícios (maionese, ketchup), cosméticos (maquiagem, gel de cabelo, espumas de barbear, cremes), pastas, emulsões, géis poliméricos, suspensões, tintas, fluidos de perfuração de petróleo, argilas entre outros (ALEXANDROU, 2009).

Neste trabalho, a tixotropia foi quantificada através da medida da área de histerese entre as curvas de fluxo descendente e ascendente. A forma mais adequada para a medição da tixotropia é realizada através de curva de fluxo com taxa de cisalhamento controlada. A taxa de cisalhamento aumenta com o tempo até atingir um valor máximo de cisalhamento. Posteriormente, sem qualquer perturbação, o processo se inverte, diminuindo a taxa de cisalhamento, levando à formação de curvas para cima e para baixo. A área delimitada pela curva para cima e para baixo é referido como histerese (SCHRAMM, 2006).

A forma mais adequada para medir o limite de escoamento de uma amostra é através de uma curva de fluxo no modo de tensão controlada, de forma que exista um aumento gradativo de tensão até que esta ultrapasse o limite de escoamento e comece a fluir (SCHRAMM, 2006). Tanto a tixotropia quanto o limite de escoamento foram calculados através do software Rheowin.

As Figuras 22 e 23 mostram a evolução dos valores de tixotropia e de limite de escoamento, respectivamente, para a emulsão cosmética ao longo do estudo de estabilidade.

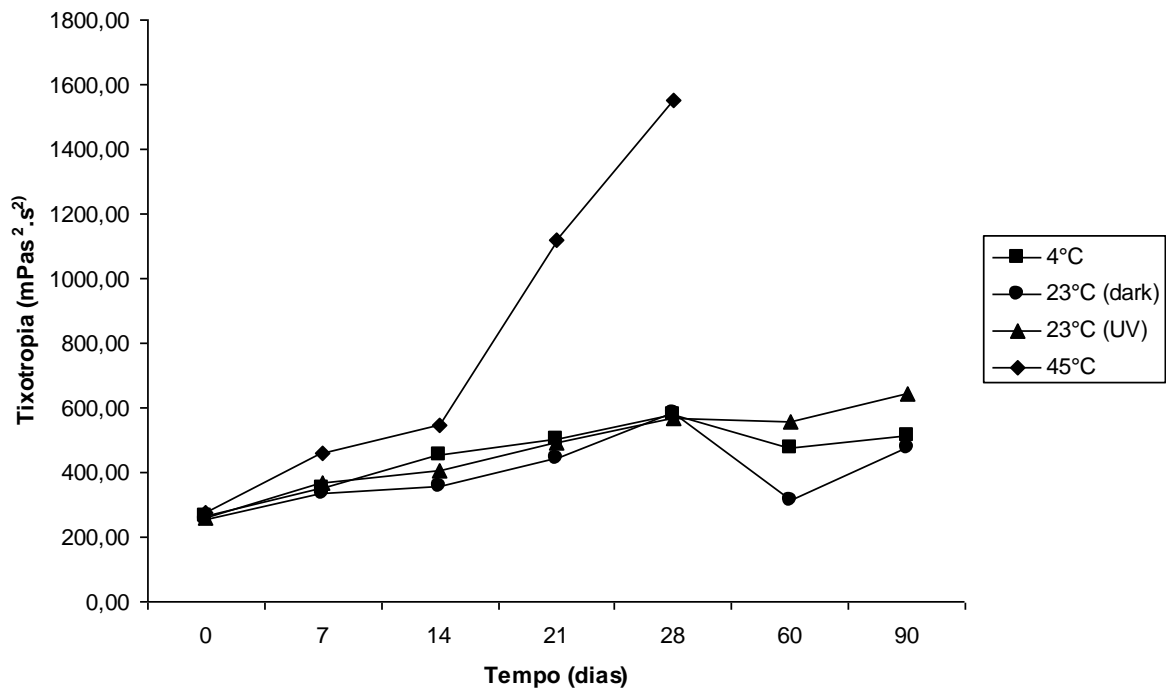


FIGURA 22 – EVOLUÇÃO DOS VALORES DE TIXOTROPIA DURANTE 90 DIAS DE ESTUDO DE ESTABILIDADE DE EMULSÃO COSMÉTICA EM 4 DIFERENTES CONDIÇÕES DE EXPOSIÇÃO (MÉDIA DOS VALORES DE 2 LOTES)

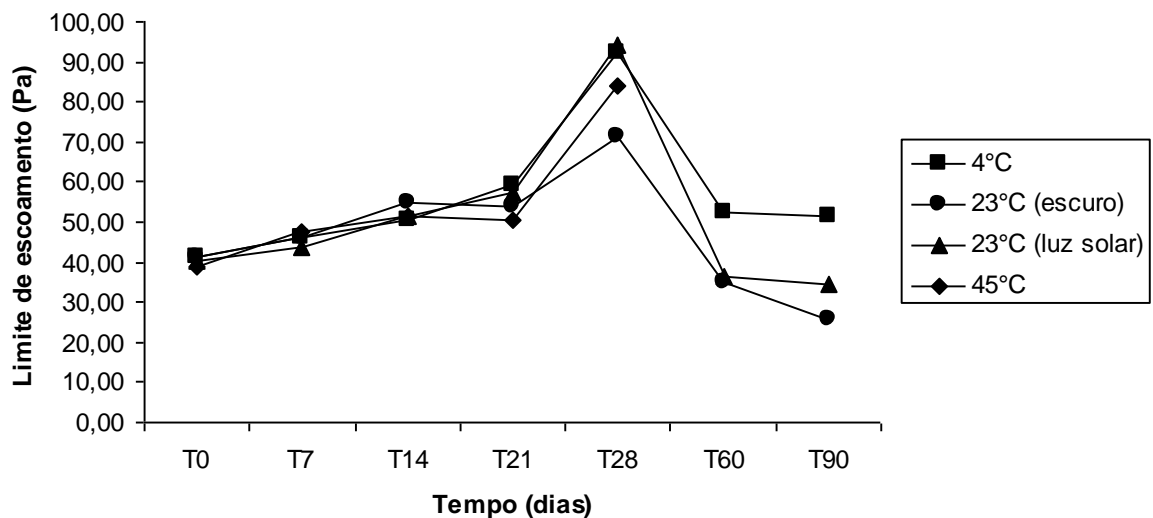


FIGURA 23 – EVOLUÇÃO DOS VALORES DE LIMITE DE ESCOAMENTO DURANTE 90 DIAS DE ESTUDO DE ESTABILIDADE DE EMULSÃO COSMÉTICA EM 4 DIFERENTES CONDIÇÕES DE EXPOSIÇÃO (MÉDIA DOS VALORES DE 2 LOTES)

Conforme citado anteriormente, os efeitos de tixotropia e limite de escoamento estão intimamente ligados devido às forças envolvidas nestes dois fenômenos. Para tanto, observou-se que as análises estatísticas dos valores desses dois parâmetros indicaram diferença significativa ($p < 0,05$) entre lotes e ao longo do tempo, sendo que a partir de 21 dias de análise foi possível constatar diferença significativa entre os valores das leituras para os dois parâmetros avaliados. O comportamento reológico da amostra indicou gradativa perda de água com conseqüente aumento dos valores de limite de escoamento e tixotropia, seguida de desestruturação da amostra e conseqüente queda dos valores. Essas constatações foram visualmente comprovadas ao término de 90 dias de estudo através das avaliações de aspecto das amostras (Figuras 11 e 12).

5.3.2 Viscoelasticidade

As análises de viscoelasticidade foram realizadas em uma seqüência definida. Primeiramente, pela realização da varredura de tensão a fim de se encontrar a faixa de viscoelasticidade linear, ou seja, a faixa na qual os módulos, elástico e viscoso, independem da tensão aplicada. Em seguida, realizou-se a varredura de frequência, aplicando-se uma tensão definida pelo teste anterior. A tensão de cisalhamento fixada foi de 5 Pa para todas as condições e ao longo de todo o estudo e foi determinada através dos testes de varredura de tensão realizados para as frequências de 1 e 10 Hz com amplitude de 0,01 a 100Pa. A Figura 24 mostra um reograma típico de uma varredura de tensão da emulsão cosmética utilizada no estudo.

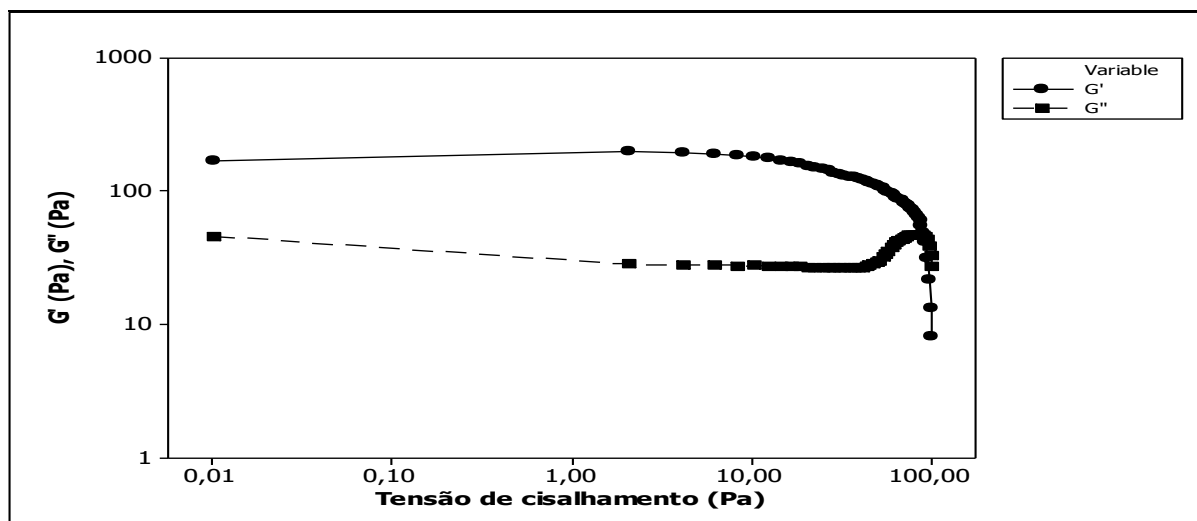


FIGURA 24 – VARREDURA DE TENSÃO DA EMULSÃO COSMÉTICA, OBTIDA EM MODO OSCILATÓRIO EM REÔMETRO HAAKE RS-1, SENSOR CONE-PLACA C60/1°

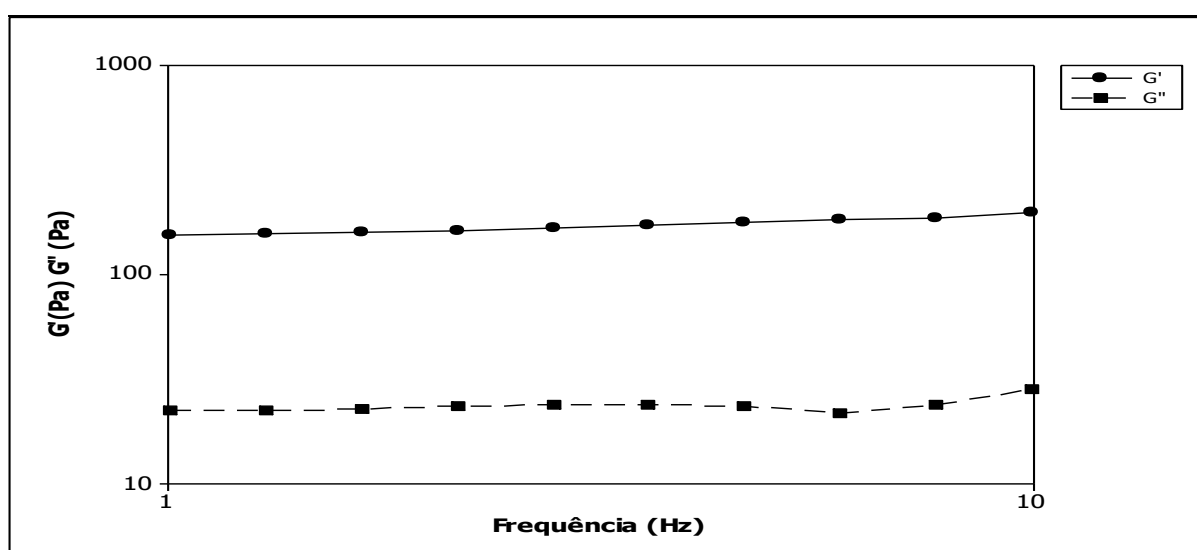


FIGURA 25 – VARREDURA DE FREQUÊNCIA DA EMULSÃO COSMÉTICA, OBTIDA EM MODO OSCILATÓRIO EM REÔMETRO HAAKE RS-1, SENSOR CONE-PLACA C60/1°, TENSÃO DE 5 Pa

A varredura de frequência (Figura 25) mostrou que na faixa estabelecida (1 a 10 Hz) praticamente não há variação dos módulos elástico e viscoso. Além disso, foi possível observar um comportamento viscoelástico sólido para toda a faixa, já que os valores de G' (módulo elástico) são superiores aos valores de G'' (módulo viscoso).

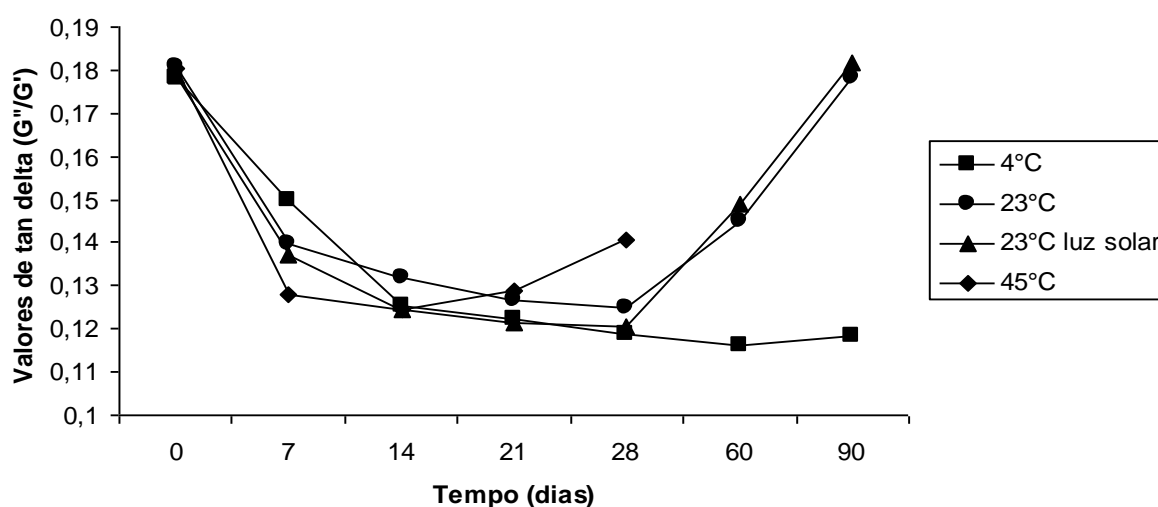


FIGURA 26 – EVOLUÇÃO DOS VALORES DE TAN δ DURANTE 90 DIAS DE ESTUDO DE ESTABILIDADE DE EMULSÃO COSMÉTICA EM 4 DIFERENTES CONDIÇÕES DE EXPOSIÇÃO (MÉDIA DOS VALORES DE 2 LOTES)

O tan delta ($\tan \delta$) é a razão entre o módulo viscoso ou módulo de perda (G'') e módulo elástico ou de armazenamento (G') (KORHONEN, 2001). Pela Figura 26, pôde-se verificar que a emulsão cosmética exibiu comportamento predominantemente elástico devido aos valores de $\tan \delta$ terem sido menores que um ($\tan \delta < 1$) para todas as condições de exposição e ao longo de todo o tempo de estudo. Nesse estudo, os valores de $\tan \delta$ variaram de 0,1162 a 0,1815 o que confirmou a predominância do componente elástico da emulsão. Os resultados mostraram que durante todo o estudo os valores de G' apresentaram valores superiores que G'' para todas as condições de exposição das amostras e que os valores de $\tan \delta$ apresentaram queda inicial até aproximadamente 28 dias; seguido, em alguns casos, de recuperação parcial do valor inicial. Esses dados confirmaram novamente os resultados obtidos pelas análises de tixotropia e limite de escoamento.

Vale ressaltar que essa predominância de componente elástico não assegurou a estabilidade da formulação, o que pareceu ser mais crítico é, justamente, o fato de ocorrer variação dos valores de $\tan \delta$ ao longo do tempo e frente a diferentes condições de exposição do que propriamente o valor inicial

desses módulos. A análise estatística mostrou diferença significativa ($p < 0,05$) dos valores de $\tan \delta$ a partir de apenas 7 dias.

Dessa forma, observou-se que técnicas convencionais de análise de estabilidade de emulsões como: centrifugação, pH, viscosidade aparente, cromatografia e avaliação de aspecto, cor e odor além de necessitarem de um tempo maior para serem percebidas (atrasam os lançamentos, competitividade da empresa), deram respostas pouco informativas sobre a estrutura do produto e o tipo de processo de instabilidade que ocorreu na formulação.

Com os resultados acima obtidos, foi possível antecipar-se aos dados de estabilidade relatados pelas demais análises realizadas neste trabalho, tornando possível prever com maior antecedência a estabilidade da formulação.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

A realização deste trabalho foi motivada pela grande necessidade da indústria de cosméticos de implantar uma metodologia diferenciada de avaliação da estabilidade de produtos cosméticos, capaz de fornecer informações objetivas e com maior antecedência quando comparada às metodologias convencionais de análise. A utilização de técnicas convencionais foi avaliada e comparada com a reologia, técnica pouco explorada na área cosmética. Os dados obtidos mostraram que:

- As avaliações organolépticas de aspecto, cor e odor indicaram alterações importantes desses parâmetros apenas a partir de 60 dias.
- Os dados obtidos a partir das medidas convencionais de pH e viscosidade aparente também apresentaram diferenças significativas a partir de 60 e 90 dias, respectivamente.
- Os dados de monitoramento de ascorbil fosfato de sódio por CLAE mostraram que os processos de desestabilização (físico-químicos) não alteraram significativamente o teor do ativo durante todo o período do estudo.
- As análises de reologia parecem ser as mais promissoras e indicadas para a rotina industrial, uma vez que forneceram medidas objetivas e indicaram condições de instabilidade com maior antecedência (7 a 28 dias), quando comparada às demais técnicas empregadas neste estudo (60 a 90 dias).
- Assim, concluiu-se que a reologia foi a técnica de maior sensibilidade para a predição de processos de desestabilização da emulsão estudada.

REFERÊNCIAS

ABDI. Disponível em: <<http://www.abdi.com>>. Acesso em: 25 outubro 2009.

ABIHPEC. Disponível em: <<http://www.abihpec.org.br>>. Acesso em: 05/03/2009.

ALEXANDROU, A. N., CONSTANTINOU, N., GEORGIU, G. **Shear rejuvenation, aging and shear banding in yield stress fluids**. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, v. 158, 6-17, 2009.

AUSTRIA, R., SEMENZATO, A., BETTERO, A. **Stability of vitamin C derivatives in solution and topical formulations**. J. Pharm. Biomed. Anal., v. 15, 795–801, 1997.

BECHER, PAUL, **Emulsiones Teoria Y Prática**, Editorial Blume, Madris, 1972.

BOOCK, K. P. **Desenvolvimento e avaliação da estabilidade física de emulsões contendo cristais líquidos e ativos hidratantes à base de manteiga de cupuaçu (Theobroma grandiflorum) ou cacau (Theobroma cacao)**. São Paulo, 2007. 112p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo.

BOURNE, M. C., **Food texture and viscosity: concept and measurement**. New York : Academic Press, p.325, 1982.

BRASIL, MINISTÉRIO DA SAÚDE, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos, maio de 2004**. Disponível em:<<http://www.anvisa.gov.br/divulga/public/series/cosmeticos.pdf>>. Acesso em: 30 de mai. de 2007.

BRASIL, MINISTÉRIO DA SAÚDE, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC nº 79, de 28 de agosto de 2000. Normas e Procedimentos para Registro de Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes**. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2000/79_2000.pdf>. Acesso em: 23 de ago. de 2007.

BRASIL, MINISTÉRIO DA SAÚDE, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003. Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/legis/>>. Acesso em: 17 de jun. de 2007.

BRESOLIN, T.M.B., SANDER, P.C., REICHER, F., SIERAKOWSKI, M.-R., RINAUDO, M., GANNTER, J.L.M.S. **Viscosimetric studies on xanthan and galactomannan systems**. Carbohydr. Polym., v. 33, 131-138, 1997.

DICKINSON, E. **Hydrocolloids at interfaces and the influence on thermoproperties of dispersed systems**. Food Hydrocolloids, v.17, 25–39, 2003.

DI MAMBRO, V.M., BORIN, M.F., FONSECA, M.J. **Topical formulations with superoxide dismutase: influence of formulation composition on physical stability and enzymatic activity**. J. Pharm. Biomed. Anal., v. 32, 97–105, 2003.

EUROMONITOR INTERNATIONAL. Disponível em: <http://euromonitor.com>. Acesso em: 05/03/2009.

FISCHER, P., EUGSTER, A., WINDHAB, E. J., SCHULEIT, M. **Predictive stress tests to study the influence of processing procedures on long term stability of supersaturated pharmaceutical o/w creams**. International Journal of Pharmaceutics, v. 339, 189-196, 2007.

FRAUEN, M., RODE, T., RAPP, C., STEINHART, H. **Determination of green-tea catechins in cosmetic formulations and in in vitro skin extracts by highperformance liquid chromatography coupled with electrospray ionization mass spectrometry**. Chromatographia, v. 55, 43–48, 2002.

FREITAS, R.A., GORIN, P.A.J., NEVES, J., SIERAKOWSKI, M.-R. **A rheological description of mixtures of galactoxyloglucan with high amylose and waxy corn starches**. Carbohydr. Polym., v. 51, 25-32, 2003.

GALLEGOS, C., FRANCO, J.M. **Rheology of Food, Cosmetics and Pharmaceuticals**. Current Opinion in Colloid & Interface Science, Huelva, v. 4, 288-293, 1999.

GASPAR, L.R., MAIA CAMPOS, P.M.B.G., 2006. **Evaluation of the photostability of different UV filter combinations in a sunscreen**. Int. J. Pharm., v. 307, 123–128.

GOZZO, A. M. **Comportamento reológico de chocolates ao leite sem fibras e enriquecido com fibras solúveis**. Campinas, 2003. 136p. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

GUARANTINI, T. GIANETI, M.D.; CAMPOS, P.M.B.G.M. **Stability of Cosmetic Formulations containing esters of Vitamins E and A: Chemical and Physical Aspects**. Int. J. Pharm., v. 327, 12-16, 2006.

HOLDSWORTH, S. D. **Applicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behaviour of fluid food products**. *Journal of Texture Studies*, v.2, n.4, p.393-418, 1971.

ICH Harmonized Tripartite Guideline. **Stability Testing of New Drug Substances and Products – Q1A (R2)**, International Conference on Harmonization of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use, FDA, fev., 2003.

IFSCC – International Federation of the Sciences of Cosmetics - monografia nº 2, **The Fundamental of Stability Testing**. Micelle Press: Weymouth, 23p., 1992. – Monografia nº 3 – **An Introduction to Rheology**. Micelle Press: Weymouth, 35p., 1997.

IZIDORO, D. R. **Influência da polpa de banana (*Musa cavendishii*) verde no comportamento reológico, sensorial e físico-químico de emulsão**. 167p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Tecnologia de Curitiba, Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2007.

KORHONEN, M., HELLEN, L., HIRVONEN, J., YLIRUUSI, J. **Rheological properties of creams with four different surfactant combinations – effect of storage time and conditions**. International Journal of Pharmaceutics, v. 221, 187-196, 2001.

LABA, D. **Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries**. Marcel Dekker, Inc.: New Jersey, 1993.

LEE, C. H., MOTURI, V., LEE, Y. **Thixotropic property in pharmaceutical formulations**. Journal of Controlled Release, v. 136, 88-98, 2009.

LIPPACHER, A., MULLER, R.H., MADER, K. **Liquid and semisolid SLN (TM) dispersions for topical application: rheological characterization**. Eur. J. Pharm. Biopharm., v. 58, 561–567, 2004.

MAIA, A. M. et al. **Validation of HPLC stability-indicating method for Vitamin C in semisolid pharmaceutical/cosmetic preparations with glutathione and sodium metabisulfite, as antioxidants**. Talanta, v.71, 639-643, 2007.

MALKIN, A.Ya. **Rheology Fundamentals**. Chemtec: Moscow, 1994.

MARTIN, S., FREITAS, R.A., OBAYASHI, E., SIERAKOWSKI, M.-R. **Physico-chemical aspects of galactoxyloglucan from the seeds of *Hymenaea courbaril* and its tetraborate complex**. Carbohydr. Polym., v. 54, 287-295, 2003.

MASMOUDI, H., DRÉAU, Y. LE., PICCERELLE, P., KISTER, J. **The evaluation of cosmetics and pharmaceutical emulsions aging process using classical techniques and a new method: FTIR**. International Journal of Pharmaceutics, v. 289, 117-131, 2005.

MASON, T. G. **New Fundamental Concepts in Emulsion Rheology**. Current Opinion in Colloid & Interface Science., v. 4, 231-238, 1999.

MILLER, D., WIENER, E.M., TUROWISKI, A. THUNIG, C. HOFFMANN, H. **O/W emulsions for cosmetics products stabilized by alkyl phosphates – rheology and storage tests**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 152, 155-160, 1999.

MORAIS, G.G. **Desenvolvimento e avaliação da estabilidade de emulsões O/A com cristais líquidos acrescidas de xantina para taratamento da hidrolipodistrofia ginóide (celulite)**. São Paulo, 2006. 181p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto - Universidade de São Paulo.

RAO, M.A. **Measurement of viscoelastic properties of fluid and semisolid food**. In: RAO, M.A.; STEFFE, J.F. **Viscoelastic properties of foods**. New York: Elsevier Applied Science, 1992. p. 207-231.

REINER, M. **The Deborah Number**. Physics Today. January: 62, 1964.

SCHOTT, H. Reologia. In: GENARO, A. R. **Remingtons: Farmacia**. Buenos Aires: ed. Méd. Panamericana. P. 461-481, 1992.

SCHRAMM, G. **Reologia e Reometria**. Fundamentos Teóricos e Práticos. São Paulo: Artliber, 2006.

SHARMA, S. K., MULVANEY, S.J., RIZVI, S. S. H. **Food processing engineering theory and laboratory experiments**. United States of America: Wiley-Interscience, 2000.

SOTTOFATTORI, E., ANZALDI, M. BALBI, A., TONELLO, G. **Simultaneous HPLC determination of multiple components in a commercial cosmetic cream.** Journal of Pharmaceutical and Biomedical Anal., v. 18, 213-317, 1998.

SPICLIN, P., HOMAR, M., ZUPANCIC-VALANT, A., GASPERLIN, M. **Sodium ascorbyl phosphate in topical microemulsions.** Int. J. Pharm., v. 256, 65–73, 2003.

STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**, Press, East Lansing, Michigan State, USA. 418p. 1996.
SUENAGA, Y., AKIMOTO, A. **Particle size control of PVC.** Colloids and Surfaces A: Physiochemical and Engineering Aspects., v. 153, 321-323, 1999.

TADROS, T. **Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions.** Adv. Colloid Interface Sci., v. 108/109, 227-258, 2004.

TAHERIAN, A.R., FUSTIER, P., RAMASWAMY, H.S. **Effect of added oil and modified starch on rheological properties, droplet size distribution, opacity and stability of beverage cloud emulsions.** Journal of Food Eng., v. 77, 687-696, 2006.

TISCHER, P.C.S.F., NOSEDA, M.D., FREITAS, R.A., SIERAKOWSKI, M.-R., DUARTE, M.E.R. **Effects of iota-carrageenan on the rheological properties of straches.** Carbohydr. Polym., v. 65, 49-57, 2006.

URSICA, L., TITA, D., PALICI, I., TITA, B., VLAIA, V. **Particle size analysis of some water/oil/water multiple emulsions.** Journal of Pharmaceutical and Biomedical Anal., v. 37, 931-936, 2005.

VIDAL, J.R.M.B. **Comportamento reológico da polpa de manga (*Mangífera indica* LKeitt).** Campinas, SP, 2000. 159p. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas.